

N^o D'ORDRE :
2392
SÉRIE A : N^o 1526

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RENAUD

Ancien élève de l'École normale supérieure.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORONITRURES,
NITRURES ET HYDROXYNITRURES DE PHOSPHORE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

24 JANV 1935

Soutenues le janvier 1935 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

PAUL PASCAL }
FRANCIS PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

N^o D'ORDRE :
2392
SÉRIE A : N^o 1526

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RENAUD

Ancien élève de l'École normale supérieure.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORONITRURES,
NITRURES ET HYDROXYNITRURES DE PHOSPHORE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **janvier 1935** devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.	<i>Président.</i>
PAUL PASCAL	} <i>Examineurs.</i>
FRANCIS PERRIN.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen .. . C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	G. BRUHAT.....	Physique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	E. DARMOIS.....	Physique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Charles FABRY.....	T Enseignement de Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Charles PÉREZ. ..	T Zoologie.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
N.....	T Théories chimiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	PRENANT.....	Zoologie.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	COMBES.....	Botanique.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
		LAUGIER.....	Physiologie générale.
		TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
		M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
		G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
		CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. B.).
		LANQUINE.....	Géologie.



Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

Ce travail a été exécuté sous la direction de

Monsieur PAUL PASCAL

Correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
et à l'École Centrale des Arts et Manufactures.

Je suis heureux de lui témoigner ici ma reconnaissance.



Je remercie Monsieur G. URBAIN, Membre de l'Institut, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse comme il a jadis présidé celui de mon diplôme.

Monsieur Francis PERRIN a guidé mes premiers essais dans les sciences expérimentales, je le prie d'agréer l'expression de ma gratitude.

Une aide précieuse m'a été apportée par mes camarades de laboratoire. Ceux qui travaillent avec les rayons X, Messieurs GOLDZTAUB, KOURILENKO, BASSIÈRE sont l'objet de ma particulière estime pour l'absolu désintéressement avec lequel ils rendent service, suivant l'exemple de Monsieur MATHIEU.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORONITRURES, NITRURES, HYDROXYNITRURES DE PHOSPHORE

Par PAUL RENAUD

CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE DES CHLORONITRURES DE PHOSPHORE (PNCI^2)ⁿ.

En 1834 Liebig remarque la formation d'une matière blanche odorante et camphrée dans la réaction de l'ammoniac sur le pentachlorure de phosphore. A la même époque Wöhler observe qu'en formant le produit de saturation ammoniacal du pentachlorure et en le distillant avec de l'eau, celle-ci entraîne un produit identique à celui de Liebig. Après analyse ces auteurs lui attribuent la formule $\text{P}^3\text{N}^2\text{Cl}^5$.

Quelques années plus tard, en 1846, Gehhardt constate comme eux, pendant la préparation du phospham PHN^2 la formation d'une matière odorante et camphrée. Il ne réussit pas à en obtenir des quantités notables et suggère pour cause d'équations la formule PNCI^2 .

En 1850 Gladstone publie différentes propriétés physiques et chimiques et détermine le poids moléculaire du composé $\text{P}^6\text{N}^4\text{Cl}^{10}$. Au reçu de ce mémoire Laurent déclare cette formule inacceptable et écrit : voici la réaction qui doit se faire :



Gladstone et Holmes reprennent alors l'analyse et, après avoir isolé l'acide « deutazophosphorique », ils publient en 1864 le contrôle de la formule Laurent-Gehhardt : PNCl^2 . Ils donnent la densité de vapeur qui correspond à $(\text{PNCl}^2)^3$. La formule ainsi établie est contrôlée en 1892 par Besson et Rosset.

Cependant, on mettait en évidence une série de polymères de la forme $(\text{PNCl}^2)^n$ dont Stockes a isolé les termes correspondant à $n = 3; 4; 5; 6; 7$; on connaît des formes plus polymérisées qui ne sont pas encore isolées.

MODES DE FORMATION

Wöhler préparait un composé de formule $\text{PCl}^5, 8\text{NH}^3$ qu'il distillait en présence d'eau. Celle-ci entraînait du chloronitruure $(\text{PNCl}^2)^3$. Gehhardt le signale comme produit secondaire dans l'action de l'ammoniac sur le pentachlorure de phosphore.

PRÉPARATIONS

Dans une cornue munie d'appareils réfrigérants convenables, on introduit des poids égaux de pentachlorure de phosphore et de chlorure d'ammonium. On chauffe de façon à sublimer le chloronitruure de phosphore, on recueille le produit déposé, on le lave et le sublime à nouveau. On obtient ainsi de beaux cristaux (Besson et Rosset).

Schenck et Römer ont étudié systématiquement cette réaction tantôt en opérant en autoclave, tantôt en dissolvant le pentachlorure dans le tétrachlorethane.

Le meilleur rendement en autoclave fut obtenu à 120° sous 25 atmosphères. A partir de 600 g. de pentachlorure et de 150 gr. de chlorure d'ammonium ils obtinrent 200 g. de composés $(\text{PNCl}^2)^n$, soit un rendement de 60 o/o par rapport à la théorie.

La méthode par dissolution donne presque le rendement théorique. Le mode opératoire est le suivant : dans un ballon de deux litres on introduit un litre de tétrachlorethane, 400 g. de pentachlorure et 130 gr. de chlorure d'ammonium. On chauffe le ballon muni d'un réfrigérant ascendant à 135° pendant un temps de l'ordre de 8 à 20 heures. Après refroidissement on filtre, le chlorure d'ammonium en excès reste sur le filtre. La solution est distillée dans le vide pour enlever la plus grande partie du tétrachlorethane. Il reste une masse butyreuse dont on enlève le liquide en la filtrant sous pression. On nettoie au benzène à 5°. Il reste une poudre cristalline. On en obtient 220 g. ce qui représente un rendement de 95 o/o de la théorie.

Cette poudre est un mélange des polymères tri et tetra qui fond à 50°. On le distille sous pression réduite et on obtient pour 100 g. : 75 g. de trimère et 25 g. de tétramère.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le chlorophosphure d'azote trimère se présente en poudre blanche ou en cristaux incolores. Il est gras au toucher, d'odeur empyreumatique. Il rappelle les corps organiques par ses propriétés physiques et organoleptiques (Besson et Rosset).

Par sublimation, il donne des rhomboèdres d'angle aigu : 48°-49° (Gladstone et Holmes). Il cristallise de l'alcool en hexagones et de l'éther en belles pyramides hexagonales.

Miller a longuement décrit les cristaux de chloronitrure (PNCl_2^3).

On a donné les points de fusion suivants : 106° (Besson et Rosset), 110° (Gladstone et Holmes), 114° (Stockes), (Renaud). Le liquide bout sans décomposition à 240° (Gladstone et Holmes), 256° (Stockes).

La densité de vapeur déterminée par Besson et Rosset,

Gladstone et Holmes et la cryoscopie faite par Besson et Rosset, Renaud, indiquent la formule $(\text{PNCI}^2)^3$.

Insoluble dans l'eau, le trimère est soluble dans les solvants organiques : ligroïne, benzine, alcool, éther, tetrachloréthane, etc., 100 g. d'éther en dissolvant 46 g. 5 à 20°, 100 g. de benzine 57 g. 4 (Stockes). Il est également soluble dans l'oxychlorure de phosphore et dans l'anhydride sulfureux liquide.

POLYMÈRES

Stockes a préparé différents polymères et déterminé quelques-unes de leurs constantes physiques.

n	P_F	P_E (13 mm.)	P_E (760 mm.)	Densité
3	114	127	256	1,98
4	123,5	188	328	
5	41	223		
6	91	261		
7 liquide	— 18°	290		
p	500°			

Les mélanges de trimère et de tetramère 1-1 et 3 1, en poids, fondent respectivement au-dessous de 90° et à 50° (Schenck et Römer).

Il existe des polymères qui forment des masses gélifiées ressemblant à du caoutchouc dont certaines fondent, d'autres non. Des formes plus polymérisées encore ont l'aspect de poudres noires qui blanchissent à l'humidité. Elles sont infusibles et insolubles.

On peut les obtenir par polymérisation du trimère. Stockes avait constaté que, par une longue ébullition à l'air, il se déposait un peu de substance solide, et que au-dessus de 255°, le trimère se polymérise en masse transparente ressemblant à du caoutchouc.

Schenck et Römer étudièrent la polymérisation en chauffant pendant 6 heures, en tubes scellés de 10 cm. de long sur

0 cm. 4 de large, 1 g. de trimère. Les températures essayées sont : 182°, 209°, 255°, 285°, 302°. Ils concluent que la polymérisation commence à 255° et signalent une dépolymérisation à haute température.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Analyse. — Une analyse complète et satisfaisante a été faite en 1892 par Besson et Rosset. Le phosphore a été transformé en acide orthophosphorique par l'action de l'acide nitrique fumant en tube scellé et à 100°.

Le chlore a été amené à l'état de chlorure par l'action simultanée du carbonate, du nitrate de potassium et de la chaux suivant la méthode appliquée en chimie organique.

L'azote a été dosé en volume par la méthode de Dumas en décomposant la substance par l'oxyde de cuivre. Les nombres obtenus sont les suivants :

	Phosphore	Chlore	Azote	Total
Expérience . . .	26,60	62,50	11,53	100,63
Théorie . . .	26,72	61,21	12,06	99,99

ACTION DES CORPS MINÉRAUX

Couldrige a examiné plusieurs fois l'action du potassium et du sodium sur le chloronitride de phosphore. Il n'a pas pu obtenir de résultats nets.

Le chloronitride est difficilement attaqué par les acides ou les bases. C'est une analogie de plus avec les composés organiques. Il faut faire agir l'acide nitrique fumant en tube scellé à 100° pour obtenir de l'acide phosphorique (Besson et Rosset).

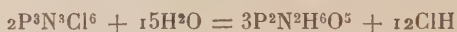
L'action de l'eau apparaît comme très complexe. Les uns observent la formation de composés complexes et nouveaux, tous différents. D'autres constatent une décomposition totale.

Ainsi Besson et Rosset signalent une action lente de l'eau froide, à chaud vers 150°-200° en tubes scellés, le chloronitrure se décompose suivant l'égalité :



Stockes constate également une décomposition par l'eau et remarque qu'il ne se forme pas d'hydrazine ce qui est intéressant au point de vue de la formule développée.

Au contraire, dans l'action de l'ammoniaque sur la solution alcoolique de chloronitrure, l'eau fournit de l'acide deutazophosphorique $\text{P}^2\text{N}^2\text{H}^6\text{O}^5$ (Gladstone et Holmes).



D'après Laurent, l'équation représentant l'action de l'eau pourrait s'écrire dans certains cas :



L'acide pyrophosphamique obtenu possède trois fois la fonction acide. Théoriquement l'action ménagée de l'eau sur le trimère devrait donner naissance à la réaction de substitution suivante :



Stockes a préparé deux des produits possibles. Ce sont la chlorhydrine $\text{P}^3\text{N}^3\text{Cl}^4(\text{OH})^2$ et l'acide trimetaphosphinique $\text{P}^3\text{N}^3(\text{OH})^6$.

Pour expliquer ces contradictions apparentes je me suis efforcé d'acquérir la certitude d'une complexité réelle, analogue à celle de la chimie organique, en observant un foisonnement d'espèces.

Couldrige a essayé de substituer le radical cynogène CN au chlore. Il n'a pu y parvenir. L'ammoniaque réagit sur le chloronitrure. Suivant les conditions il peut donner des composés différents. On a signalé les corps de formule PN^2H (Couldrige) (Besson et Rosset) PN^3H^4 , $\text{P}^2\text{N}^2\text{Cl}^3\text{NH}^2$ et $\text{PN}(\text{NH}^2)^2$

(Besson et Rosset) $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ (Stockes) (Moureu et de Ficquelmont).

$P.N^2H$. — Le phospham a été obtenu par Couldrige en chauffant le trichloronitrure en tube scellé pendant une heure avec du chlorure d'ammonium ou bien en faisant barboter l'ammoniac sec dans le trimère fondu. Il obtient une poudre noire volatile qui est du phospham :



Besson et Rosset l'ont obtenu en chauffant le composé PN^3H^4 pendant plusieurs jours dans le vide à 220^0 .

PN^3H^4 peut se former dans l'action de l'ammoniaque liquide sur le chloronitrure de phosphore (Besson et Rosset).

$P^2N^2Cl^3.NH^2$. — En faisant passer l'ammoniac dans une solution chlorocarbonique de chloronitrure de phosphore, Besson et Rosset ont obtenu des cristaux insolubles dans l'éther, le sulfure de carbone, légèrement solubles dans le chlorure de carbone, décomposés par l'eau et décomposables par la chaleur avant leur fusion. L'analyse a indiqué la formule.

$PN(NH^2)^2$ aurait été isolé dans la même expérience comme insoluble dans le chlorure de carbone.

$P^3.N^3Cl^4(NH^2)^2$. — Ce composé a été signalé par Stockes et étudié par Moureu et de Ficquelmont. Chauffé vers 800^0 - 825^0 dans un courant d'ammoniac il se transforme en phosphure d'azote P^3N^5 (Moureu et de Ficquelmont). L'action sur le chloronitrure des oxydes de l'azote fournit un composé solide jaune brun de composition inconnue. Le peroxyde d'azote liquéfie le chloronitrure et par refroidissement donne de belles aiguilles cristallines stables seulement à basse température (Besson).

L'action de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride sulfurique liquéfie le chloronitrure. Il se forme à 150^0 en tube scellé des produits gazeux : azote, chlore ; liquides : chlorures oxygénés du soufre $SOCl^2$, SO^2Cl^2 et une masse vitreuse

solide soluble contenant phosphore, chlore, soufre, oxygène à laquelle l'analyse ne donne pas de composition définie (Besson).

ACTION DES CORPS ORGANIQUES

On peut substituer au chlore des radicaux arylés, la substitution est délicate et se fait avec un mauvais rendement. Elle est bien plus facile avec les radicaux aminés. L'action de l'organozincique $(C^2H^5)^2Zn$ donne des rendements très mauvais (Coultrige).

Rosset a obtenu des cristaux de formule $[PN(C^6H^5)^2]^3$ en faisant agir le bromure de phényl magnésien en solution dans le toluène sur le chloronitruure de phosphore. L'analyse et la cryoscopie vérifient cette formule respectivement à 4 o/o et à 10 o/o près.

D'après Schenck et Römer il est facile de substituer au chlore des radicaux aminés par l'action directe des amines primaires ou secondaires sur le chloronitruure de phosphore. On obtient les composés $PN(NRH)^2$ et $PN = (R^2N)^2$.

Les auteurs attribuent des formules monomères aux composés ainsi obtenus.

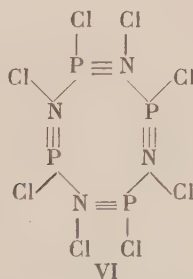
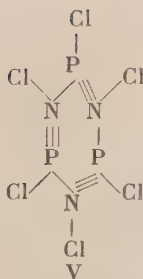
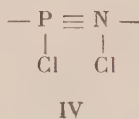
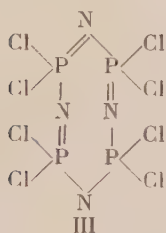
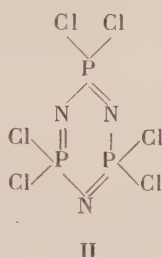
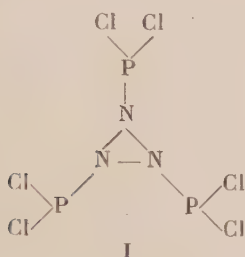
L'aniline donne un composé de substitution $P^3N^3(NHC^6H^5)^6$ (Hoffmann) qui fond à 267^0 (Stockes). Quand on le chauffe avec l'acide chlorhydrique on obtient $P^3N^3(NC^6H^5)^3$, phospham substitué qui se décompose à 150^0 (Coultrige).

En partant du tétramère $(PNCl^2)^4$, Stokes a préparé un corps fondant à 244^0 auquel il attribue la formule $P^4N^4(NHC^6H^5)^8 = 856$. La cryoscopie fournit des nombres compris entre 825 et 870.

Coultrige a fait agir la phénylhydrazine sur le trichloronitruure et préparé le composé $P^3N^3(NHNHC^6H^5)^6$ qui fond à 200^0 (Coultrige) (Stockes). La pipéridine donne le composé $P^3N^3(NC^5H^{10})^6$ dont le point de fusion est 231^0 (Stockes).

FORMULES

En 1870, Wickelhaus, n'ayant obtenu que le trimère a proposé la formule (I). Stockes ayant constaté que l'action de l'eau ne donnait pas d'hydrazine, écarte cette formule et propose en 1899 les schémas (II) et (III) pour le trimère et le tétramère.



Pour interpréter la polymérisation Schenck et Römer en 1924 supposent les chloronitrures composés de chaînes dont les chaînons ont la forme (IV). Pour rappeler la stabilité des

polymères tri et tétra ils les représentent par les cycles V et VI. Ces deux composés sont en effet plus stables que les autres, par exemple vis-à-vis de l'eau. Ces formules ont l'inconvénient de contenir des triples liaisons dans des composés stables. On peut les changer en deux doubles et même en simples en considérant l'azote et le phosphore comme trivalents. Les études aux rayons X de Jäger et Beintema dont je n'ai pu prendre connaissance que récemment obligent à admettre dans la molécule une symétrie supérieure à celle de la formule V. Il faut lier tous les atomes de phosphore et d'azote de la même manière, par une liaison simple ou double. Il reste à comprendre comment les atomes de chlore ne réagissent pas au contact du sodium. Nous verrons que l'action est entravée par les produits formés et qu'elle peut devenir explosive. Le chlore est alors enlevé, il y a production d'un corps nouveau noir contenant du phosphore et de l'azote qui est un phosphure d'azote (PN)ⁿ très polymérisé.

CHLORONITRURES DE PHOSPHORE (RÉFÉRENCES)

- VON LIEBIG. — *Liebigs Ann.*, **11**, 139, 1834.
 WÖHLER. — *Liebigs Ann.*, **11**, 146, 1834.
 GEHRARDT. — *Am. Chim. phys.* (3), **18**, 204, 1846.
 LAURENT. — *C. R.*, **31**, 356, 1850.
 GLADSTONE et HOLMES. — *J. Chem. Soc.*, **17**, 225, 1864; **3**, 135, 1850.
 WICHELHAUS. — *Zeit. Chem.* (2), **6**, 506, 1870; *Ber.*, **3**, 163, 1870.
 HOFFMANN. — *Ber.*, **17**, 1909, 1884.
 COULDRIGE. — *J. Chem. Soc.*, **53**, 399, 1888.
 BESSON et ROSSET. — *C. R.*, **114**, 1264, 1480, 1892; **143**, 37, 1906; **146**, 1149, 1908.
 ROSSET. — *C. R.*, **180**, 750, 1925; *Bull. Soc. Chim.*, **37**, 518, 1925.
 MENTE. — *Liebigs Ann.*, **248**, 232, 1888.
 STOCKES. — *Am. Chem. J.*, **15**, 198, 1893; **16**, 140, 1894; **17**, 275, 1895; **18**, 629, 1896; **19**, 782, 1897; **20**, 740, 1898; *Ber.*, **28**, 437, 1895; *Chem. Z.*, **68**, 1, 14, 1897; *Z. Anorg. Chem.*, **19**, 42, 1920, 1899.

FIREMANN. — *Am. Chem. J.*, **30**, 116, 1903.

VASSILIEFF. — *J. Soc. phys. chim. russe*, **42**, 428, 1920.

SCHENCK et RÖMER. — *Ber.*, **57 B**, 1343, 1924.

SCHLEPERKÖTTER. — Ueber die Einwirkung von tertiären Aminen, Aminosäurestern und Ammoniak auf phosphonitrilchloride. Munster, 1925.

PERFEROT. — *C. R.*, **181**, 662, 1925; *Bull. Soc. Chim.*, **37**, 1540, 1925.

WISSEMAN. — Umsetzungen des phosphornitrilchloride mit Alkoholen Phenolen, Acetessigester und Blausäure. Munster, 1926.

JÆGER et BEINTEMA. — *Proc. K. Akad. Wetenschappen*, Amsterdam, **35**, 756, 1932.

MOUREU et de FICQUELMONT. — *C. R.*, **198**, 1417, 1934.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE (PNCI²)³ ÉTUDE AUX RAYONS X

J'ai adopté le mode de préparation décrit par Schenck et Römer, j'en ai fait d'abord plusieurs essais puis je me suis arrêté à la méthode suivante : dans un ballon de 3 litres en pyrex, j'ai introduit 1 kg. de pentachlorure de phosphore et 350 g. de chlorure d'ammonium, j'ai achevé de remplir avec du tétrachlorure puis j'ai chauffé 20 heures à 135° avec réfrigérant ascendant, j'ai fait ainsi trois opérations et j'ai stocké le liquide pour le traiter ultérieurement.

DÉTAILS TECHNIQUES

Pour diminuer l'attaque du bouchon par le mélange de tétrachloréthane et de chloronitruure, j'ai évité le renouvellement des gaz au voisinage en soudant au réfrigérant un gros tube de verre capable de boucher presque complètement le col du ballon.

Appareils chauffants. — Dans les essais le ballon était disposé dans un bain d'huile chauffé par un bec de gaz et maintenu au voisinage de 135° par un régulateur à mercure. L'appareil est délicat à régler par suite des variations assez considérables de la pression du gaz. Le régulateur n'est pas bien « couplé » avec le débit du gaz, la température monte assez pour que la flamme s'éteigne, il faut mettre une veilleuse.

Dans les dernières opérations j'ai chauffé électriquement

avec deux couronnes chauffantes disposées au fond du bain d'huile. L'une d'entre elles était commandée par un régulateur. Il s'y dégageait le tiers de la quantité de chaleur totale alors que les variations ordinaires sont de l'ordre du cinquième. Dans ces conditions le réglage d'une résistance extérieure permettait de situer 135° dans la zone des températures intermédiaires entre celles fournies par une seule couronne et celles que donnent deux couronnes. Le régulateur peut alors fonctionner utilement.

Comme je n'avais pas besoin d'une grande précision, j'ai essayé un régulateur sans relai. Une masse d'air chassant du mercure par sa dilatation interrompt directement une fraction du courant. Il faut prendre garde que l'air peut sortir par échauffement excessif ou rentrer par refroidissement. En disposant convenablement deux boules contenant du mercure on évite ces inconvénients. S'il coupe moins de 40 volts, l'appareil fonctionne bien.

Distillation du tétrachloréthane. — Le liquide obtenu par ce chauffage est filtré, stocké, puis distillé sous pression réduite de façon à enlever la plus grande partie du solvant. Pour éviter de multiplier les opérations, j'ai employé un appareil semi-continu dans lequel le résidu s'accumulait. Le liquide était introduit par une ampoule à brome. Le résidu s'accumulait dans un ballon B₁ tandis que le tétrachloréthane distillait dans un ballon B₂ qui était vidé de temps en temps. C'est le résidu restant en B₁ qui contient le chloronitruure de phosphore à distiller. On peut auparavant le laver à l'eau mais il y a une réaction vive du pentachlorure non transformé, la température s'élève et le chloronitruure peut être partiellement attaqué. Il vaut mieux laver d'abord à la benzine froide et ensuite à l'eau. Ne pas oublier que la benzine dissout le chloronitruure.

Distillations du chloronitruure de phosphore. — Dans les essais préliminaires j'ai constaté que le chloronitruure attaque rapidement les bouchons et qu'il se condense avec la

plus grande facilité dans les tubes à dégagement. Pour éviter ces inconvénients j'ai construit un appareil à distiller sous le vide complètement soudé où le joint du thermomètre était loin des vapeurs. Ce joint n'est presque plus attaqué et on peut éviter l'engorgement du tube de communication en chauffant légèrement, assez pour fondre le chloronitrure pas assez pour le surchauffer.

On constate ainsi le passage de deux polymères qui bouillent sous 2 cm. de pression à 128° et 192°. Ils sont cristallins le premier blanc le deuxième jaune. Toute la matière ne passe pas. Il reste au fond du ballon une masse analogue au caoutchouc que je n'ai pu distiller même vers 300°. Comme elle est infusible et insoluble, j'ai été obligé de casser le ballon pour la récupérer.

La méthode n'est pas commode pour obtenir de grandes quantités de produit. J'ai alors distillé à la cornue. J'ai mis le produit dans une cornue non tubulée dont j'ai chauffé la panse et refroidi le col avec un papier filtre humide. De belles aiguilles se déposent dans le col puis fondent et, en cassant la cornue, on obtient un canon blanc dans le col et un caoutchouc noir dans la panse. On pile le produit, on le lave à l'eau, sèche et redistille. Quelle que soit la façon dont j'ai opéré, même sans laver, la distillation faite sur une centaine de grammes m'a toujours laissé un dépôt noir caoutchouté quand je poussais la distillation à fond. Il en restait d'autant plus que la chauffe était plus lente et la matière plus abondante. Avec de petites quantités ce phénomène ne se produisait pas, ainsi, en chauffant dans un tube mince quelques décigrammes de chloronitrure il n'apparaît aucun dépôt et cependant il en est toujours resté quand j'ai distillé ou redistillé des quantités plus grandes de produit. Cette masse goudronneuse se forme donc à partir du trimère. On retrouve là des formes de polymères analogues à celles que l'on peut obtenir en tube scellé à plus haute température. Les deux facteurs fondamentaux dans ce phénomène sem-

blent être le rapport d'échange surface sur volume et le gradient de température de la chauffe.

Une confirmation m'en a été donnée lorsque j'ai distillé une quantité importante de matière. L'appareil était formé de deux ballons A et B de 3 litres dont les cols, soigneusement rodés, formaient l'un contre l'autre une fermeture hermétique. Un robinet, soudé à l'un des cols permettait de faire dans l'ensemble un vide tenant plusieurs jours. Le ballon A contenait la matière à traiter tandis que B plongeait dans une cuve d'eau courante. Le tout était disposé dans une enceinte chauffée électriquement vers 120° .

Au bout de quelques heures il s'était déposé en B du chloronitruure en superbes plaques minces transparentes et brillantes, s'accroissant surtout suivant deux dimensions. Elles fondent à 114° mais dégagent une odeur forte qu'elles perdent après un séjour dans une cloche à vide contenant de la soude. Elles ont alors l'odeur empyreumatique du chloronitruure.

Malheureusement la sublimation n'est que partielle. Il se produit en A une masse gommeuse et les échanges ne se font plus de A à B. Il est à remarquer que l'on est bien au-dessous de la température de polymérisation indiquée par Stokes pour une chauffe de 6 heures lorsqu'on opère dans une enceinte à température constante et très loin des temps que j'ai obtenus pour la polymérisation à 150° que je n'ai pas eu gommeuse même après 26 jours comme je l'indique page 25. Je reviendrai sur ces expériences quand je traiterai la polymérisation dont elles m'ont suggéré l'étude systématique.

La gomme formée fut recueillie pour être étudiée ultérieurement.

Cracking. — Chauffée dans le vide au-dessus de 400° cette gomme se transforme en dégageant des vapeurs qui se déposent sur les parois froides de l'appareil et laissent une poudre noire. Si la chauffe est trop lente il se dégage peu de matière et tout devient poudre. Il faut chauffer brutalement

pour obtenir le plus grand dégagement possible. J'ai opéré en série dans un tube de pyrex ayant 2 cm. de diamètre et 60 cm. de long. J'ai rempli la moitié de gomme et je l'ai chauffée au chalumeau d'abord, au four électrique ensuite, tandis que je refroidissais l'autre moitié avec un papier-filtre mouillé. Il se dépose d'abord une masse cristalline blanche, puis une jaune, puis un liquide incolore, puis une masse brun-rouge enfin un solide brun très foncé. Au four électrique je ne laissais que le temps nécessaire pour faire passer le solide blanc. Pendant que je préparais un tube, l'autre chauffait, j'ai ainsi réussi à faire passer en quelques jours dans cette opération 2 kg. de gomme. Un tiers est resté en poudre, deux tiers sont passés à l'état de cire cristalline blanche qui, par distillation, donne du trimère fondant à 114° alors que la cire fond à 60° .

L'opération est malsaine pour l'opérateur. Malgré un masque A. R. S. adapté à une soufflerie et malgré des applications journalières d'iodoforme, sur les yeux, je l'ai terminée par une semaine de repos forcé. Les principaux effets sont de sévères douleurs aux yeux, une apathie générale très prononcée, enfin une grande difficulté à respirer qui, au moins, couvre le patient de sueurs. Si on insiste la cornée peut s'opacifier. Les douleurs oculaires sont moindres dans l'obscurité et les effets respiratoires s'atténuent quand on respire de l'ammoniac. Cette action ne laisse pas de traces, cependant la prudence est de rigueur car les effets ne sont pas immédiats. On ne les ressent qu'après plusieurs heures. Il apparaît comme une sensibilisation de l'œil au cours des mois de travail. Un bon remède est l'iodoforme.

Préparation de microcristaux et de cristaux uniques.
— M. Mathieu a bien voulu examiner aux rayons X les cristaux de chloronitruure de phosphore. Il lui en fallait de petits et des gros non maclés.

Les premiers s'obtiennent bien en précipitant par l'eau une solution alcoolique de chloronitruure. Pour les seconds

j'ai sublimé en présence de sodium le chloronitruure en tube scellé dans le vide. Le gradient de température est obtenu par un four chauffant aux environs de 100° . Au bout de quelques jours de beaux cristaux très limpides se déposent sur les parois froides. Bien que le sodium soit au-dessus de son point de fusion, il ne coule pas; il se forme une croûte qui le maintient. J'ai préparé également de gros cristaux, en forme de losanges réguliers, par sublimation dans un courant d'azote. L'évaporation lente d'une solution éthérée de chloronitruure laisse également de gros cristaux utilisables dans la production des clichés de rayons X.

ETUDE AUX RAYONS X

Les mesures faites sur les clichés de rayons X des cristaux orthorhombiques m'ont indiqué pour les paramètres les valeurs suivantes :

$$a = 14,30 \text{ \AA} \pm 0,4 \text{ o/o } (14,26 ; 14,28 ; 14,32 ; 14,35 ; 14,28)$$

$$b = 6,25 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ o/o } (6,24 ; 6,26 ; 6,255)$$

$$c = 13,03 \text{ \AA} \pm 0,3 \text{ o/o } (13,00 ; 13,05 ; 13,025 ; 13,02 ; 13,05).$$

Le volume de la période élémentaire est donc :

$$14,30 \times 13,03 \times 6,25 \text{ \AA}^3 = 1\,165 \text{ \AA}^3.$$

Celui de la période-gramme est par suite :

$$6,06 \cdot 10^{23} \cdot 1\,165 \text{ \AA}^3 = 6,06 \times 1\,165 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 = 706 \text{ cm}^3.$$

La densité, mesurée par Stokes, étant 1,98, la période-gramme doit peser : 1 398 g.

Le poids moléculaire du trichloronitruure $(\text{PNCl}^2)^3$ étant 347,8, le nombre de molécules par maille est :

$$1\,398 : 347,8 = 4,02 \pm 0,06.$$

Pendant que je cherchais à déterminer la structure de ces cristaux j'ai eu communication des travaux de Jäger et Bein-

tema qui l'ont publiée. Je ne l'ai pas décrite dans les propriétés physiques des cristaux car je n'ai pas pu me procurer assez tôt le périodique où elle est parue, mais seulement des extraits.

Ils donnent pour les valeurs des paramètres les nombres :

$$14,00 ; 6,16 ; 12,94$$

qui sont respectivement inférieurs à ceux que j'ai trouvés de :

$$2,1 \text{ o/o} ; 1,5 \text{ o/o} ; 0,7 \text{ o/o}.$$

Dans le calcul du nombre de molécules par maille ces erreurs relatives s'additionnent. On obtient un nombre qui est de 4,3 o/o plus faible que le mien soit 3,85. Le nombre entier le plus voisin est encore 4.

CHAPITRE III

POLYMÉRISATION

Je me suis proposé de compléter les données trop vagues de Schenck et Römer sur la polymérisation du chloronitrure de phosphore. Ce phénomène me paraissait particulièrement important dans la chimie de ce composé, de plus il était curieux par la dépolymérisation à haute température qu'ont signalé ces auteurs et qui ressemble à un cracking.

Les principaux facteurs m'apparurent comme étant la température et le temps dans une chauffe sans gradient de température. Il ne fallait pas perdre de vue cependant que, dans toute vitesse de réaction, peuvent intervenir des catalyseurs.

J'ai réalisé une série de tubes scellés aussi identiques que possible, et je les ai chauffés à température uniforme pendant des temps variables. J'ai renouvelé cette opération à plusieurs températures et j'ai étudié la polymérisation des produits obtenus.

Les constantes physiques étudiées après la chauffe étaient d'une part les points de fusion commençante et finissante en tube scellé, d'autre part la polymérisation moyenne des produits solubles déterminée par cryoscopie dans la benzine. Ce nombre n'a qu'une valeur indicative car il restait souvent une part importante de produits insolubles. Une grande partie des produits obtenus étaient infusibles et insolubles, je n'ai pu leur attribuer un coefficient de polymérisation, par contre il m'ont donné d'intéressantes indications au point de vue des gels. J'ai pu définir à leur sujet deux points de transformation que j'ai dénommés point de « fusion optique » et de

« transformation mécanique ». Les idées de M. Duclaux sur les gels les interprètent parfaitement.

DÉTAILS TECHNIQUES

La zone de température qui m'intéressait était celle où j'avais réalisé les distillations, c'est-à-dire de 100° à 200° . Schenck et Römer ont montré que, si on chauffe 6 heures, la polymérisation commence à 255° , je devais donc m'attendre à des temps bien plus longs, de l'ordre du mois.

Appareils de chauffage. — Il fallait un thermostat robuste, peu susceptible de varier avec le temps plutôt qu'un appareil précis mais délicat. J'ai pensé satisfaire à cette condition en choisissant un appareil simple. Un vase de Becher est entouré d'une spirale chauffant électriquement maintenue dans un ciment silicate-amiante. Le vase est rempli d'huile de vaseline que je n'ai pas jugé nécessaire d'agiter étant donné l'absence de sources de chaleur à l'intérieur du bain et la longue durée des chauffes par rapport à laquelle le temps d'établissement des équilibres est négligeable. A l'intérieur était un régulateur à mercure qui introduisait dans le circuit de chauffe une résistance supplémentaire. Il suffit à maintenir la température constante à 2° près pendant un mois au voisinage de 200° à condition de le surveiller. Exceptionnellement, par suite de détériorations de la surface mercurielle il est arrivé des écarts de 5° et plus, en général par défaut, ce qui, si la vitesse de transformation double ou triple lorsque la température s'élève de 10° , paraît moins grave que par excès. Comme tous les tubes en étaient affectés également l'importance en était beaucoup diminuée. Il n'en résultait qu'un léger décalage de la courbe parallèlement à l'axe des temps.

Dans ces conditions la variation de température du haut en bas du bain d'huile, inférieure à 1° , importait peu. Pour l'obtenir j'avais disposé au tiers de la hauteur du bain un

grillage de fil de cuivre car, au fond du bain était un gradient de température de plus d'un degré.

Le vase chauffant était isolé de l'extérieur par une enceinte de sable contenue par un vase de grès. Le tout était recouvert d'un couvercle en amiante silicatée qui diminuait le gradient de température et l'évaporation d'huile. Pour augmenter la rapidité des expériences, j'ai fabriqué deux fours.

Les tubes scellés, longs de 6 à 8 cm. et larges de 8 à 6 mm. contenant chacun de 1 à 2 g. de chloronitruure étaient déposés sur le treillage métallique. J'en sortais un de temps en temps, avec une fréquence variable suivant la température étudiée.

Appareil à cryoscopies. — Je me suis servi de l'appareil classique de Raoult modifié de façon à n'utiliser qu'une faible quantité de liquide (10 cm³). Un thermomètre au vingtième de degrés, lisible au centième, muni de palettes en toile d'argent, servait d'agitateur. Le liquide était refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel. La température était notée de minute en minute, puis de demi-minute en demi-minute. J'ai tracé les courbes de refroidissement et de réchauffement par l'air ambiant. Ce sont ces dernières qui donnent la meilleure précision car elles évitent la surfusion. Elles sont formées de deux droites qui se coupent à angle net. Les points s'alignent avec une excellente précision.

On peut compter sur une constance des résultats de l'ordre d'un centième de degré. L'abaissement de température étant de plus de un degré on peut admettre sur la mesure du poids moléculaire une précision de 2 o/o. Les mesures ont été faites dans des conditions autant que possible identiques afin que les résultats soient, autant que possible, comparables entre eux, même s'il y avait une légère erreur systématique. Celle-ci est négligeable puisque la mesure du poids moléculaire du chloronitruure lavé et bidistillé m'a donné le poids théorique à moins de 1 o/o près alors que l'erreur pouvait être de 1/50^e.

Le tube scellé bien nettoyé, pesé, était ouvert au moment de la cryoscopie, trempé dans la benzine cryoscopique, frotté intérieurement avec un agitateur jusqu'à dissolution. Il restait toujours une gomme insoluble collée aux parois et des particules ténues en suspension dans la benzine. Le tube était à nouveau pesé. La différence de poids était adoptée dans le calcul comme poids de composé dissous ce qui était vrai à moins de 1 o/o près. Le poids moléculaire moyen était donc celui de la partie soluble.

Repérage des points de fusion. — Les points de fusion finissante et commençante ne pouvaient être déterminés par l'analyse thermique. La faible quantité de produit l'aurait rendue aléatoire par l'absence d'agitation ; sa grande volatilité aurait troublé les études cryoscopiques ultérieures. J'ai préféré rechercher le point de fusion en tube scellé. J'en ai pris cependant quelques-uns avec un appareil identique à celui que je décrirai un peu plus loin pour les points de « fusion optiques ». Les tubes scellés étaient plongés dans un bain d'acide sulfurique chauffé lentement jusqu'à ce que le contenu des tubes soit liquéfié puis le bain était refroidi lentement. Pendant ce temps le tube était refroidi rapidement et recristallisé pour éviter les surfusions qui sont considérables. Il était alors replongé dans le bain. Si le produit fondait entièrement la température θ du bain était supérieure à celle de fusion finissante, s'il fondait partiellement θ était supérieur au point de fusion commençante, sinon la température était inférieure aux deux.

J'avais ainsi un classement des températures en trois régions dont la séparation définissait les deux points cherchés avec une approximation de l'ordre de 1° à 2°, bien suffisante puisque les variations possibles étaient de plus de 100°. Les ordonnées de la courbe des températures de fusion en fonction du temps étaient ainsi déterminées à 2 o/o près. Les résultats pris plusieurs fois étaient fixes à un degré près pour la plupart des tubes. Pour quelques-uns

où le liquide était très visqueux l'erreur pouvait être de quelques degrés.

Point de « fusion optique » des gommes. — Certaines gommes qui ont une apparence cristalline peuvent, par l'action de la chaleur, prendre l'aspect liquide comme je le décrirai à propos des résultats. Il y a là un phénomène optique que j'ai rapproché de l'analyse thermique pour voir

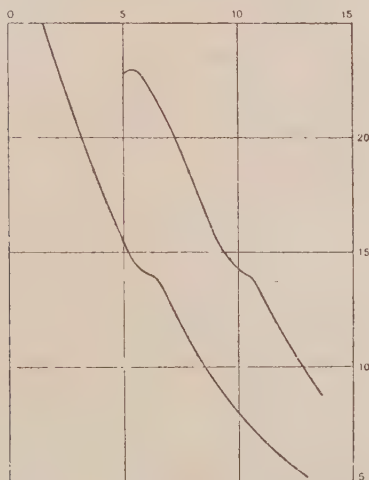


Fig. 1.

s'il était concomitant d'un phénomène thermique. L'étude était faite sur une petite quantité de gomme, quelques décigrammes. Celle-ci, coupée en petits morceaux, est tassée au fond d'un petit tube. Un couple thermoélectrique très fin, protégé par une mince enveloppe de verre, y est introduit. Le tout est disposé dans une enceinte de verre préalablement chauffée. On étudie alors les courbes de réchauffement et de refroidissement.

On constate que, malgré l'absence d'agitation et malgré la faible quantité de produit utilisée, on obtient une courbe de refroidissement avec point d'inflexion.

Voici deux tableaux de nombres obtenus avec une même gomme et un même appareil. Ils déterminent les courbes de la figure 1. Elles montrent combien le phénomène est bien défini. Les unités de température sont arbitraires. Le point d'inflexion correspond à $89^{\circ}5$. Le tableau donne les températures θ_1 et θ_2 en fonction du temps. L'une et l'autre ont été déterminées dans deux expériences distinctes. La fréquence des lectures est de quatre par minute.

t	0											
θ_1	20,7	20	19,3	18,9	18,0		16,8	16,2	15,8	15,2	15	14,5
θ_2	20,6	20	19,2	18,7	17,9	17,1	16,3	15,9	15,2	15	14,6	14,2
t	3				4				5			
θ_1	14,2	14,1	14	13,6	13,1	12,8	12,3	12	11,5	11	10,5	10
θ_2	14,1	14	13,8	13,3	12,9	12,4	11,9	11,3	10,9	10,4	10	9,8
t	6				7							
θ_1	9,7	9,2	9,0	8,7								
θ_2	9,2	9	8,7	8,4	8	7,8	7,3	7				

Les nombres représentant θ_1 et θ_2 sont proportionnels à la température. Les indications θ_1 et θ_2 correspondent respectivement à des soudures froides à 21° et 22° , un accroissement de 100° donnant à l'aiguille une déviation de $20,9$.

J'ai cherché à varier les appareils et les méthodes en espérant obtenir le point de transformation pendant le réchauffement au lieu du refroidissement. Les résultats ont été incertains. C'est une des raisons pour lesquelles la surfusion m'a empêché de déterminer les points de fusion optique de toutes les gommes que j'ai préparées. L'autre raison est que les gommes, optiquement liquides à la température ordinaire, ne deviennent pas toutes optiquement solides à basse température. Je reviendrai sur ce sujet page 32

Retour aux points de fusion ordinaires. — J'ai utilisé l'appareil précédent à la détermination des points de fusion

de polymères par la méthode de l'analyse termique. La surfusion est plus ou moins accentuée suivant les différents cas. Il peut même ne pas y en avoir mais en général il y en a. Comparée à la méthode à l'acide sulfurique pour quelques cas elle donne des résultats satisfaisants. Elle est plus commode à employer.

Point de transformation mécanique. — Les gommes refroidies dans l'air liquide deviennent roides et cassantes. J'en parlerai plus longuement page 33, je veux seulement décrire l'appareil avec lequel j'ai cherché à préciser la température où se fait cette transformation.

Il se compose de deux tubes concentriques coulissant l'un dans l'autre et fermés à une extrémité. A l'intérieur du plus gros on met la gomme à étudier. Le tout est plongé dans un bain d'alcool refroidi qui rend uniforme la température du thermomètre et de la gomme. Le tube le plus petit tombant de quelques centimètres de haut sur la gomme produit un choc qui est tantôt mou, tantôt dur et audible. Ce changement se produit en même temps que le gel mou, qui peut se déformer sans rupture, devient dur et cassant.

L'expérience montre que le passage de l'un des états à l'autre se fait dans un intervalle de température petit par rapport à la zone de stabilité de la gomme. C'est pourquoi je le désigne par les mots de « point de transformation ». L'intervalle d'indécision est de 2° ou 3° tandis que celui de stabilité est de l'ordre de 500°.

RÉSULTATS

J'ai étudié la polymérisation du chloronitrure à quatre températures différentes : 150°, 160°, 185° et 200°. L'opération a été faite avec un produit lavé et bidistillé. Mais pour la première il n'avait séjourné que quelques jours dans le vide sulfurique. Il adhérerait encore légèrement au verre. Pour

les autres la dessiccation a duré trois semaines. Leur adhérence au verre était plus faible. Nous verrons qu'ils furent nettement moins polymérisés. La préparation des tubes scellés fut faite pour les trois dernières températures en un seul lot aussi homogène que possible.

J'ai groupé dans les tableaux suivants les indications relatives à chaque tube sur la durée de chauffe, les températures de fusion commençante T_C et finissante T_F , l'abaissement θ_T de la température de fusion cryoscopique calculée en supposant le produit non polymérisé et l'abaissement θ_E expérimental, enfin l'exposant n moyen à attribuer à la formule $(\text{PNCl}^2)^n$.

TABLEAU I *relatif à la polymérisation à 150°
avec un produit légèrement humide.*

Durée de chauffe	T_C	T_F	θ_T	θ_E	n
2 jours . . .	104°	108°	1°32	1°26	3,15
3 » . . .	73	104			
5 » . . .	82	95			
6 » . . .	98	110	1 70	1 46	3,50
7 » . . .	88	108			
8 » . . .	75° mal dét.	92	1 04	0 53	5,90
14 » . . .	beurre liquide	0	1 27	0 44	8,65
17 » . . .	55°	78	1 50	0 74	6,10
21 » . . .	68	68			
26 » . . .	20	78	1 64	0 63	7,90

L'apparente diminution de polymérisation des deux derniers tubes provient de l'insolubilité des polymères lourds formés dont le poids n'entre pas en ligne de compte dans les calculs de la cryoscopie, alors que l'abaissement qu'ils provoqueraient serait à peu près nul. J'ai essayé de les peser pour en tenir compte mais ils adhèrent fortement au verre. C'est seulement plus tard que je me suis aperçu qu'on pouvait les en détacher à la température de l'air liquide.

TABLEAU II *relatif à la polymérisation à 160°
avec un produit sec.*

Durée de chauffe	T _C	T _F	θ _T	θ _E	n
1 jour	105°	110°	2° 02	2° 03	3,00
2 »	103	104	2 02	1 92	3,1
3 »	89	90	2 13	2 05	3,1
4 »	98	99	1 71	1 67	3,1
5 »	100	102	1 94	1 80	3,2
6 »	103	106	1 89	1 78	3,2
7 »	106	108	1 86	1 50	3,7
8 »	105	108	2 06	1 73	3,6
9 »	102	106	1 81	1 56	3,5
10 »	105	108	2 30	2 02	3,4
11 »	103	105	2 25	1 97	3,4
12 »	101	102	1 96	1 63	3,6
13 »	96	100	1 78	1 53	3,5
14 »	100	102	1 58	1 26	3,8
15 »	99	100	2 11	1 53	4,1

Bien que la température soit plus élevée que dans l'expérience précédente, le nombre n croît moins vite. Les irrégularités d'accroissement doivent être dues aux polymères insolubles. La variation relative de n n'est pas très grande et elle nous est fournie par une mesure absolue. Ceci explique que le tableau des variations relatives de températures ne soit pas non plus très satisfaisant. Néanmoins il apparaît que le nombre n n'était pas défini avec la précision des expériences qui était de l'ordre de 1 0/0, sans doute à cause du déchet.

On constate que la polymérisation est beaucoup plus rapide avec un produit légèrement humide qu'avec un produit plus sec, même si la température est légèrement inférieure.

Le tableau III montre que l'on peut atteindre les formes gélifiées d'aspect caoutchouc sans que toute la masse ait passé par les degrés de polymérisation élevés rencontrés dans le tableau I. Je n'ai pas donné de tableau pour les tubes chauffés à 200° qui se présentent comme ceux traités à 185°.

TABLEAU III *relatif à la température de 185°
et à un produit sec.*

Durée de chauffe	T _C et T _F confondus	θ_T	θ_E	n
2 jours	112°	2° 14	2° 05	3,12
4 »	111	2 45	2 09	3,51
6 » 8 heures	111	2 05	1 73	3,56
8 »				
11 »	Gommes		Gommes	
13 »				
15 »	Infusibles		Insolubles	
17 »				
19 »	Présentent seule-	Dans la benzine, la li- groïne, le tétrachloré- thane, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, le phosphore liquide et le trichloronitruure de phosphore fondu, etc.		
21 »	ment des points			
24 »	de « fusion opti-			
27 »	que » et de trans-			
29 »	formation méca-			
31 »	niques.			
33 »				

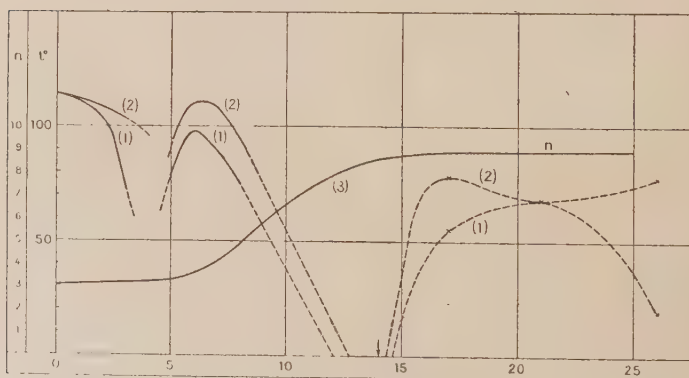


Fig. 2.

Les résultats permettent de construire les graphiques suivants : les courbes (1) et (2) (voir fig. 2) représentent la valeur des points de fusion T_C et T_F du tableau I en fonction du temps de chauffe. Il y aurait lieu de reconstruire ces cour-

bes avec des points plus serrés mais surtout avec un taux d'humidité bien déterminé. Telles qu'elles sont elles nous montrent que les variations du point de fusion sont de plus de 100° avec un produit légèrement humide (contenant sans doute un millièème d'eau).

Sur le même graphique j'ai tracé la courbe (3) montrant le degré moyen n de polymérisation en fonction du temps. Si on la compare aux courbes (1) et (2) on constate que celles-ci

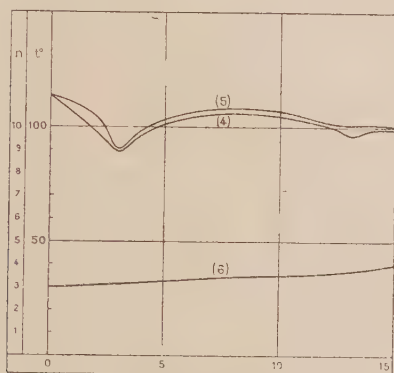


Fig. 3.

passent par un maximum pour une valeur de n proche de 4 et que l'ensemble est liquide à la température ordinaire pour n voisin de 7, ce qui est intéressant si on se rappelle que le corps pur pour lequel $n = 7$ est liquide. On ne peut cependant rien dire de vague sur ce sujet tant qu'on n'a pas isolé les différents composants du mélange avec la certitude que l'opération de séparation n'a pas transformé leur état. Pour cela il faudrait avoir beaucoup de produit et ce ne peut être qu'une recherche de deuxième approximation puisque la première m'était inspirée par la difficulté de distiller le trimère en grande quantité.

Le tableau II est représenté par les courbes (4), (5), (6) (voir

fig. 3) tracées à la même échelle que celles du tableau I, afin de mettre en évidence la différence entre les amplitudes de variation dans les deux cas. Si on représentait les nombres de III par des courbes on aurait des amorces peu inclinées ce qui confirme les résultats du rapprochement de I et II. Les quelques indications obtenues à 200° les confirment aussi.

On peut conclure de cet examen systématique que l'humidité empêche la formation du gel, tandis qu'elle favorise la formation des polymères non gélifiés. On pourrait penser qu'elle joue un rôle de catalyseur sélectif. Comme il s'agit de réactions non réversibles, il faut une certaine prudence dans l'application des notions relatives aux équilibres mobiles. L'étude la plus intéressante à faire pour les polymères non gommeux est celle de la polymérisation en fonction du temps, de la température et de l'humidité.

Cette dernière détermination est particulièrement délicate. Il semble qu'on peut trouver des solutions du côté de l'électrolyse du trimère, mais non sans difficultés. Mlle Sokolsky a montré que, si elle dégage un mélange tonnant qu'on peut espérer doser, elle est délicate à effectuer quantitativement par suite de la volatilisation du trimère. D'autre part elle exige une quantité de matière première assez considérable. De plus on ne peut guère songer à dessécher le trimère par électrolyse, car il laisse dégager du chlore qui souille le mercure et il reste dans le bain un dépôt noir qui souille le trimère. Il faudrait redistiller et ainsi l'obtention de quelques grammes de trimère serait très pénible.

Comme l'étude qui m'intéressait le plus au point de vue théorique était celle des gommés, je m'en suis tenu là.

GOMMES

Les gommés que j'ai examinées sont celles que j'ai indiquées dans le tableau III d'une part et qui ont été formées à 185° en des temps variables et d'autre part celles qui ont été

formées à 200°. A part un produit chauffé 17 heures à cette température et dont les points de fusion était aux environs de 114°, toutes les formes obtenues à 200° étaient infusibles et insolubles.

J'avais ainsi un nombre assez considérable de produits tous différents par leur malléabilité ou leur couleur. Tous par leurs propriétés mécaniques rappellent le caoutchouc. Ils reprennent leur forme primitive après un léger malaxage. Certains sont très souples sous les doigts. Si on les étire, ils produisent une force de rappel notable. Leur souplesse est moins grande que celle du caoutchouc, si on les étire de plus de deux fois leur longueur ils cassent. Ils adhèrent fortement aux parois des tubes de verre. Pour les en détacher sans les déchirer, il faut abaisser leur température au-dessous de -47° qui est leur point de transformation mécanique.

J'ai dit qu'ils étaient insolubles. J'ai essayé de les dissoudre dans la benzine, la ligroïne, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le trichloronitruure de phosphore, l'hexachloréthane et même le phosphore. La benzine et la ligroïne les gonflent de façon réversible. Leurs dimensions linéaires peuvent être multipliées par quatre ou cinq ; leur indice de réfraction devient à peu près égal à celui du liquide, on ne les y voit plus.

L'eau réagit sur eux à la longue, en donnant une pâte blanchâtre. Le bioxyde de sodium et le nitrate de potassium agissent brutalement sur eux à chaud.

POINTS DE FUSION OPTIQUE

Vues dans leur tube scellé certaines gommés ont l'aspect d'un liquide transparent mais immobile, contenant des bulles immuables, les autres ont l'apparence d'un amas de cristaux. Ce deuxième aspect est apparu dans certains cas

par malaxage du premier. Si on chauffe doucement ces gommés à l'allure cristalline, on constate qu'elles se transforment en un liquide transparent *sans qu'aucune mobilité apparaisse*. La gomme est nettement plus souple au toucher de même que le pain frais est plus souple que le pain rassis.

Si on chauffe à température plus haute on décompose la gomme sans la fondre. Il apparaît des craquelures qui restent.

La fusion optique est dans certains cas réversible et le refroidissement peut redonner à la gomme l'aspect cristallin. Je l'ai soumise à l'analyse thermique. La courbe obtenue représentée page 23 présente un point d'inflexion correspondant au point de solidification optique. Comme cette courbe est obtenue sans agitation et sur une petite quantité de matière, elle prouve que la chaleur de transformation est assez considérable.

Les points de fusion vraie déterminés varient dans l'échelle des températures de 0° à 114° en fournissant l'aspect normal des courbes de fusion des mélanges. Il est probable que les points de fusion optique décrivent des courbes analogues. Je n'ai pas réussi à les déterminer car beaucoup de gommés présentent la surfusion à un fort degré et je n'ai pas pu les faire cristalliser toutes. Quelques-unes ont cristallisé par malaxation, d'autres à la longue. En les touchant avec des gommés déjà cristallines, je n'ai rien obtenu. Ce phénomène de « surfusion » prononcé est normal puisque l'agitation favorable au classement des molécules est impossible. Le froid n'a pas mieux donné.

M. Mathieu a bien voulu examiner aux rayons X l'aspect de ces gommés. Les gels optiquement liquides donnent un diagramme de liquide (fig. 4). Les gommés optiquement solides fournissent un diagramme cristallin avec fond continu prononcé comme le montre la figure 5 tandis que les cristaux du trimère donnent le diagramme parfaitement cristallin de la figure 6.



Fig. 4.

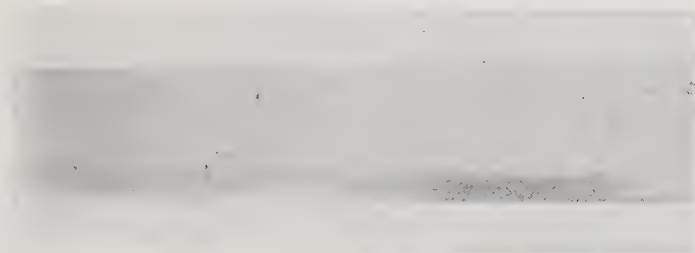


Fig. 5.



Fig. 6.

POINTS DE TRANSFORMATION MÉCANIQUE

Refroidies dans l'air liquide, ces gommes prennent l'aspect d'un verre. Leur choc contre un agitateur, qui était mou, devient dur et audible; de plus la matière primitivement souple, que l'on pouvait malaxer sans effort et plier sans cassures, devient dure et cassante. J'ai rapidement étudié cette transformation. Il y a pour chaque gomme une zone de température dans laquelle la variation d'aspect mécanique et de son, est rapide. Au-dessus elle est nettement un gel, au-dessous elle est certainement un verre. Comme cette zone d'indécision n'est que de 3^0 environ, tandis que la zone de stabilité du produit est de 500^0 , on peut regarder cette température comme un « point » de transformation mécanique de la gomme.

L'expérience dont j'ai donné la description page 25 m'a fourni les résultats suivants dans lesquels le nombre de jours exprime le temps de préparation de la gomme et les deux températures limitent l'intervalle où la transformation s'effectue. Des deux tableaux l'un donne les indications relatives à la préparation à 185^0 , l'autre à 200^0 .

Préparation à 185^0		Préparation à 200^0	
Jours	Tempé- ratures	Jours	Températures
11 jours 2 h.	-46^0 -49^0	2 jours . . .	-46^0 -49^0
13 » 6 »	-48 -51	2 » 17 h..	-48 -50
15 » 3 »	-47 -49	3 » . . .	-44 -47
17 » 3 »	-45 -48	3 » 17 h..	-43 -46 mal défini
19 » 4 »	-47 -50	4 » . . .	-46 -49
21 » 7 »	-44 -48	4 » 17 h..	-48 -51 mal défini
24 » 1 »	-43 -45	5 » . . .	-47 -50
27 » 7 »	-42 -46	5 » 16 h..	-45 -48
29 » 1 »	-47 -50	6 » . . .	-48 -50
31 » 1 »	-46 -49	6 » 17 h..	-44 -47
33 » 3 »	-47 -49	7 » . . .	-46 -48
		8 » . . .	-47 -49
Moyennes . .	-45 6 -48 5	Moyennes . .	-46 -48 7
» . . .	-47^0	» . . .	-47^0 3

J'espérais pouvoir distinguer entre elles les différentes gommes grâce à ce point de transformation dont on pouvait escompter un déplacement de plus de 100° . Or il se trouve que son déplacement est de l'ordre des erreurs d'expérience. J'ai pensé d'abord qu'il s'agissait d'écarts analogues à ceux créés dans les points de fusion d'un solvant par la variation de composition des corps dissous. Cependant, comme la première mesure d'une grandeur quelconque même bien connue, comme le point de fusion, est toujours peu approchée, j'ai cherché à me rendre compte si les petites différences observées étaient expérimentales ou réelles. Pour cela j'ai étudié dans le même bain d'alcool deux gommes simultanément et je n'ai constaté aucune différence marquée, même en prenant les gommes qui m'avaient donné les nombres les plus éloignés. Ceci m'a amené à remarquer que le nombre — 47° , moyenne à moins de $0^{\circ}5$, est compris dans tous les intervalles sauf cinq dont deux indiqués à l'expérience comme mal définis. De plus l'erreur maxima est de 2° et l'erreur moyenne de $1^{\circ}2$.

Il est tout à fait remarquable que les moyennes des deux tableaux coïncident si bien et d'autant plus que, s'il y a eu dans ces déterminations quelque coefficient personnel, il aurait plutôt accusé les différences que les coïncidences. C'est donc qu'il y a dans les gels préparés à 185° et à 200° une analogie mécanique précise. Nous verrons page 38 comment les théories actuelles interprètent ce phénomène de manière satisfaisante.

ANALYSE IMMÉDIATE

J'ai réussi à décomposer ces gommes en deux phases distinctes et ceci dans deux opérations différentes. J'ai réalisé ces expériences avec la gomme impure que j'avais obtenue dans la préparation indiquée page 15 faite dans les ballons rodés et que j'avais en grande quantité. C'était une gomme

noire, lourde, d'abord souple et qui durcit avec le temps en prenant un aspect cristallin blanchâtre. Chauffée doucement elle traverse son point de « fusion optique » et son refroidissement la laisse souple. Ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'elle recristallise optiquement.

Je l'ai coupée en menues particules et je l'ai malaxée longuement avec de la benzine. Il est resté un résidu insoluble que j'ai séparé par filtration, la solution laisse déposer des cristaux. La répartition du poids total est de un tiers d'insoluble et de deux tiers de soluble.

Une autre séparation en deux phases distinctes est le cracking, indiqué page 15. La partie volatile est soluble dans la benzine, l'autre ne l'est pas. La répartition des poids est encore de un tiers d'insoluble et deux tiers de parties solubles.

Le point de fusion des cristaux non séparés et le point de transformation optique de la gomme sont situés à la même température à quelques degrés près.

Si on chauffe la gomme dans le vide à une température inférieure à 400° il ne distille rien, bien que la température d'ébullition des cristaux fondus soit de beaucoup inférieure à cette température, de l'ordre de 140°.

POLYMÉRISATION A LA DISTILLATION

J'ai été conduit aux expériences précédentes par les phénomènes que j'ai signalés dans la description des distillations du trichloronitruure de phosphore page 13. Il importe donc d'y revenir afin de confronter les résultats des expériences en tubes scellés d'une part, en appareil distillatoire de l'autre. La distillation lente du chloronitruure de phosphore laisse un dépôt caoutchouté de couleur plus ou moins foncée. J'ai repris cette expérience avec du trimère pur et sec comme produit de départ. L'apparition de polymères est bien plus rapide dans ce cas qu'en tube scellé maintenu à température

homogène. Ainsi, la création d'un gradient de température semble favoriser la vitesse de polymérisation.

Dans les expériences de distillation la masse caoutchoutée se forme en quelques heures et il s'en forme d'autant plus que le rapport d'échange : gradient de température $\times$ surface : volume est plus petit, comme cela s'est présenté dans l'expérience de sublimation en ballons rodés (page 51), où la quantité de cristaux distillés avait une masse faible par rapport à la masse de gomme obtenue et où, au bout de quelques heures, le résidu était pris en masse. Si on opère la distillation dans un tube au lieu d'un ballon, chauffant avec une flamme au lieu d'un four électrique, la distillation peut être totale sans trace de caoutchouc.

Je montrerai plus loin comment les idées modernes sur la structure des gels peuvent interpréter cette action sur la polymérisation, de l'existence d'une paroi froide et d'un gradient de température à l'intérieur du récipient, par l'agitation que créent les courants corrélatifs.

Ce phénomène m'a beaucoup gêné dans la préparation d'une grande quantité de chloronitrure, car, si l'on essaie la distillation d'une masse importante de trimère, le rapport surface sur volume est petit, la polymérisation se fait pendant la distillation et la masse passée est faible. Pour éviter cet inconvénient, il faut opérer sur de petites masses et chauffer brutalement afin d'agiter, ce qui donne une moins bonne séparation d'une part, et d'autre part oblige à un grand nombre d'opérations. M. Emschwiller a signalé récemment (*Soc. Chim.*, 26 mai 1933) que les dérivés iodés des carbures d'hydrogène étaient difficiles à obtenir en grande quantité pour des raisons analogues. Si le rapport d'échange n'est pas assez grand, la masse s'échauffe et les produits formés se décomposent. Il ne peut donc être question d'en fabriquer en grande quantité ailleurs que dans des récipients à grande surface et avec agitation.

La formation du caoutchouc se fait avec contraction de

volume et cependant elle est plus rapide dans le vide, avec gradient de température, que sous pression à température uniforme. Il n'y a pas là de contradiction avec le principe de M. Le Chatelier-Van-t'Hoff car celui-ci n'est applicable qu'aux équilibres chimiques mobiles et ici il n'y a pas équilibre, la réaction n'est pas réversible.

DURCISSEMENT

Conservées dans des flacons bien bouchés ces gommes évoluent vers un durcissement de leur matière. Leur souplesse disparaît pour faire place à une grande friabilité. Une action extérieure ne les déforme plus, elles les éffrite ou les casse. Ce phénomène est particulièrement intéressant parce qu'il est fréquent dans beaucoup de domaines. Beaucoup de produits abandonnés à eux-mêmes durcissent. S'ils étaient primitivement souples, s'adaptant dans une certaine mesure aux conditions déformantes qui leur étaient imposées, ils tendent, à température constante, à perdre leur souplesse et ne s'adaptent plus aux conditions extérieures que dans une mesure faible en conservant la marque de leur déformation. Il en est ainsi par exemple du caoutchouc ordinaire qui devient cassant en vieillissant. C'est une analogie de plus, et non des moindres, entre les deux sortes de gels. Peut-être y aura-t-il lieu un jour, après vérifications variées, de poser en principe qu'un système homogène, sans aucun échange avec l'extérieur, ni matériel, ni calorifique, ni lumineux, évolue dans un sens qui tend à accroître sa rigidité,

Il semble qu'il se produit une organisation des molécules diminuant la liberté de chacune d'entre elles. Comme la souplesse de l'ensemble est fonction de la liberté de chacune d'elles, celle-là est diminuée d'autant. Le tout apparaît comme plus rigide, moins déformable sous une action extérieure faible mais il est par contre bien plus influencé par

une action extérieure importante qui peut amener facilement un effritement ou une rupture.

INTERPRÉTATIONS

Les hypothèses généralement admises aujourd'hui sur la structure des gels non réversibles, interprètent tous ces phénomènes dans le détail.

Le trimère chauffé donne naissance à des chaînes de différentes grandeurs qui peuvent se souder entre elles pour former un filet. Celui-ci, invisible au microscope, contient dans ses mailles le trimère non transformé et les autres polymères légers. Suivant que ceux-ci forment un mélange liquide ou solide la gomme est optiquement liquide ou solide. Le point de transformation correspond au point de fusion finissant du produit intercellulaire.

Lorsqu'on refroidit à basse température, le filet lui-même devient rigide et communique cette rigidité à la masse entière sans qu'on puisse toutefois parler de cristallisation. Comme les filets sont formés de composés à poids moléculaire suffisamment élevé pour que l'influence des bouts sur les propriétés de la chaîne soit petite il est normal qu'ils aient tous les mêmes propriétés thermoélastiques. Il est également naturel que les transformations du produit intercellulaire qui modifient peu son volume, comme la fusion et la cristallisation, soient peu influencées par la présence du filet. Au contraire, il serait étonnant que l'évaporation et la distillation qui modifient considérablement le volume ne se ressentent pas de la présence d'un filet à mailles aussi fines. C'est ce qui explique que la gomme ne craque qu'au-dessus de 400° dans le vide, alors que le produit intercellulaire commence à distiller vers 140° . Il faut en effet que la pression produite soit assez grande pour faire craquer les mailles. Il faut de plus que l'apport de chaleur soit assez brutal pour

que le produit intercellulaire soit distillé avant de pouvoir se polymériser de façon appréciable.

La création d'un gradient de température à l'intérieur d'un tube scellé occasionne la formation de courants lents de matière qui favorisent les rencontres nécessaires à la formation des grandes chaînes tandis que l'immobilité relative, en enceinte homogène, favorise moins la formation des gommés. Une fois que les gommés sont suffisamment formés pour arrêter ces courants, il ne distille plus rien. Il faut alors faire du cracking pour briser les mailles du filet.

Quand on ajoute à ces gels de la benzine, ils gonflent pour donner des gels réversibles capables de reperdre cette benzine pour reprendre leur forme primitive. Ces gels réversibles présentent les propriétés indiquées par M. Duclaux. Ils sont constitués, en effet, par plus de trois composants qui sont : la matière du filet, la matière intercellulaire, la benzine. L'eau ne gonfle pas ces gommés dont elle ne dissout pas la matière intercellulaire. On a ainsi une nouvelle confirmation du fait que c'est la pression osmotique de la dissolution interne qui gonfle les filets gommeux, comme l'a fait remarquer M. Duclaux, puisqu'il n'y a pas absorption d'un liquide où la matière intercellulaire est insoluble.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'étude bibliographique que j'ai résumée dans les premières pages montre une grande complexité dans les réactions du chloronitrure sur les corps minéraux et, au contraire, des réactions simples et nettes sur les corps organiques. Il m'a semblé intéressant d'examiner le point de vue complexe des réactions minérales.

Je donnerai d'abord quelques indications sur l'action du bioxyde de sodium et de l'eau, puis j'étudierai l'action du sodium qui m'a donné des résultats précis.

ACTION DU BIOXYDE DE SODIUM

Le trichloronitrure de phosphore réagit très violemment sur le bioxyde de sodium. J'ai essayé de rendre cette réaction utilisable pour des fins analytiques. On peut arriver à ne pas casser le récipient en introduisant l'un des réactifs par petites quantités mais le mélange n'est pas satisfaisant.

Les composés pâteux ayant l'aspect de cire, dont j'ai décrit la préparation page 15, réagissent à froid lorsqu'on fait le mélange. La réaction, lente d'abord, devient explosive. Les gommes, elles-mêmes, légèrement chauffées donnent une action brutale.

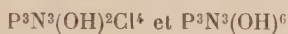
HYDROLYSE

Rappelons que les résultats obtenus jusqu'ici dans l'action de l'eau sur le trichloronitrure sont fort différents suivant les auteurs (page 5).

Il convient donc de s'attendre à une action largement variable suivant les conditions expérimentales. La formule la plus simple à laquelle on puisse s'attendre est la substitution d'oxyhydriles aux atomes de chlore :



On connaît déjà deux de ces acides pour lesquels $n = 2$ et $n = 6$, ce sont :



Il y aurait déjà six acides possibles pour le trimère. En considérant tous les polymères bien isolés il y en aurait 500 environ

Malheureusement l'action de l'eau sur le trimère pur est très lente, même à 100° en tube scellé. J'ai cependant pu obtenir plusieurs de ces composés par action de l'eau sur les mélanges de polymères. Il se forme d'abord des produits d'addition solubles dans l'eau qui se décomposent en quelques minutes pour les polymères inférieurs. C'est alors qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La réaction peut être très vive. La polymère liquide ($n = 7$) absorbe de l'eau pendant son lavage en formant une solution homogène non miscible à l'eau et capable de dégager spontanément et brutalement son acide chlorhydrique.

Les produits gommeux s'hydrolysent au bout de 12 heures, sans dégager d'acide chlorhydrique, en donnant un produit blanchâtre qui se décompose à la longue.

Les composés obtenus après dégagement d'acide chlorhydrique sont des cristaux solubles dans l'eau. Je signalerai parmi eux des cristaux roses qui virent au vert sous l'action de la chaleur, de gros cristaux jaunes, de petits cristaux incolores très brillants.

La soude concentrée les décompose tous avec dégagement d'ammoniac.

PASSAGE AUX SELS D'AMMONIUM

L'action de la soude étant trop brutale, j'ai cherché à former, non pas les sels de sodium, mais d'ammonium de ces acides et à en séparer quelques uns par cristallisation fractionnée. J'ai fait barboter de l'ammoniac dans une solution de ces cristaux puis j'ai laissé évaporer et j'ai recommencé. J'ai obtenu des cristaux jaunes, bleus, blancs, puis de fines aiguilles blanches avec l'un des acides. Avec un autre il est apparu des corps blancs, jaunes et enfin de beaux cristaux cubiques incolores.

En peu d'opérations j'ai obtenu un grand nombre de formes. Il est naturel de penser que l'on peut en préparer beaucoup plus.

Je n'ai pas encore trouvé de préparation systématique satisfaisante, même pour les acides. Il faut en effet qu'elle se produise avec un bon rendement et qu'elle ne donne pas les 6 acides à la fois, car si la matière de départ est utilisée à produire 6 espèces, comme c'est possible pour le trimère, chacune des quantités formées est 6 fois moins abondante. De plus, les séparations exigeant de nombreuses pertes, il ne resterait plus grand chose en fin d'opération, même si le rendement a été excellent.

C'est sur ce peu de matière qu'il faudrait commencer une analyse difficile exigeant le contrôle par le dosage des quatre éléments : P, N, Cl, OH.

Théoriquement, on pourrait se contenter de doser le chlore, mais son champ de possibilité dans les pourcentages est 60 o/o. Il y a 7 possibilités dont la distance moyenne est 10 o/o. La distance maxima du résultat à l'une d'elles est de 5 o/o, la distance moyenne est donc de 2,5 o/o. Il faudrait pour pouvoir affirmer le résultat à 10 o/o près être sûr d'avoir une précision de 0,2 o/o. Il est certain *a priori* que l'espèce nouvelle, aux propriétés encore inconnues et en faible quantité, ne sera pas pure à 0,2 o/o près. L'analyse n'in-

diquerait pas s'il y a combinaison définie ou non, elle donnerait seulement un nombre d'un intérêt relatif.

J'ai cherché à faire les sels de sodium du trimère par l'action d'une solution de soude en tube scellé. Je suis parvenu à dissoudre le trimère mais il convient de remarquer qu'une étude systématique sérieuse ne peut être entreprise qu'avec une grande quantité de matière première. Les acides les plus probables parmi ceux qui peuvent se former sont $P^3N^3Cl^5OH$, $P^3N^3Cl^4(OH)^2$, $P^3N^3Cl^3(OH)^3$, $P^3N^3Cl^2(OH)^4$, $P^3N^3Cl(OH)^5$, $P^3N^3(OH)^6$. Le nombre des sels correspondants peut être respectivement 1, 2, 3, 4, 5, 6 soit au total 21 sels à séparer en supposant qu'il n'y ait pas d'isomères. Ceci exige une grande quantité de matière première si on veut pouvoir discuter les analyses finales, c'est-à-dire les faire de plusieurs façons plusieurs fois chacune.

ACTION DES MÉTAUX, SODIUM

L'action des métaux sur le chloronitrure de phosphore semble, d'après l'une quelconque de ses formules (p. 9), devoir enlever le chlore. Si la formule de Schenck et Römer est valable il peut se former une liaison d'un ordre plus élevé entre les chaînons du cycle, comme il peut s'en former en chimie organique par l'action du sodium ou du zinc sur les composés dichlorés. Le produit qui, théoriquement, peut se former ainsi doit être très polymérisable grâce à ses liaisons multiples.

Si, au contraire, la formule I de la page 9 était valable, l'action du sodium aurait pour effet de décomposer le noyau en phosphore et azote. Comme cette formule est écartée pour des raisons sérieuses il était probable que l'action du sodium fournirait un phosphure d'azote. Le plus probable a pour formule $(PN)^n$, comme la connaissance de ce phosphure laisse beaucoup à désirer puisque son existence comme

composé défini est douteuse, il m'a semble intéressant de pousser cette expérience le plus loin possible.

Couldrige a déjà essayé de faire réagir le sodium sur le chloronitrure. Il dit que les résultats ne sont pas nets. J'ai examiné l'action des métaux. Le zinc et le magnésium ne réagissent pas et restent brillants dans le chloronitrure, même à l'ébullition. Le sodium semble réagir mais lentement, sans flamme, il se forme une couche blanche cristalline ressemblant à du chlorure de sodium.

L'expérience a été faite d'abord dans un ballon où passait un lent courant d'azote sec. A la sortie, un tube refroidi à l'air liquide avait pour rôle de condenser les gaz qui auraient pu se former. Le ballon étant chauffé vers 140° - 150° , le gaz qui passe a une odeur prononcée.

Cependant il ne se congèle rien, même en ralentissant le plus possible le courant d'azote. Si on chauffe plus haut la réaction s'amorce, devient brutale et dégage chaleur et lumière.

On constate alors sur les parois du condenseur la présence d'un dépôt noir, dans les tubes abducteurs se trouvent des dépôts rouge brun et jaune clair à séparation marquée. Dans le ballon se trouve une matière noire insoluble relativement abondante. Tous ces produits sont insolubles dans l'eau et l'alcool.

Chaque fois que j'ai porté à haute température le mélange de chloronitrure et de sodium, que ce soit dans le vide ou dans une atmosphère d'azote, j'ai obtenu une réaction brutale qui laisse un résidu noir. Suivant le procédé employé, il peut-être en poudre ou en culot.

Il existe vers 350° une zone de température où j'ai obtenu par l'action du sodium sur le chloronitrure dans le vide des cristaux beiges solubles dans l'eau, très hygroscopiques. Ils ne distillent pas à 450° et ne sont pas altérés, plus haut ils se décomposent en laissant sur les parois du tube des dépôts noirs et jaunes insolubles dans l'eau.

L'électrolyse en solution acétonique du chloronitrure ne donne pas le produit noir insoluble, mais celle du sel fondu fait apparaître un dépôt noir.

PROPRIÉTÉS

Les corps noir, rouge et jaune sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Le corps noir a une odeur légère mais caractéristique rappelant à la fois l'acétylène et l'hydrogène sulfuré. Il est facilement attaqué par le bioxyde et l'azotate de sodium fondus. Avec ce dernier, il y a apparition passagère d'un produit noir soluble dans un excès d'azotate. Le corps noir ne contenant plus que 10 o/o de chlore tandis que le chloronitrure ($\text{PNCI}^{(2)}_2$)³ en contient 60 o/o, il y est à l'état d'impureté. La formule la plus simple qui symbolise cette réaction est :



Car le produit formé ne brûle pas et ne peut être du phosphore. Si on malaxe le produit jaune clair légèrement humide, il se forme des fumées blanches lourdes et il se dégage une odeur d'ozone.

Connaissant les grandes difficultés d'analyse que présente le chloronitrure ($\text{PNCI}^{(2)}_2$)³ par suite de la solidité du radical PN, j'ai cherché à retrouver ce corps noir en plus grande quantité pour me faire la main à son analyse. C'est ainsi que j'ai été amené à chercher dans l'étude de l'action de l'ammoniac sur le trichlorure de phosphore une méthode de préparation d'un phosphure d'azote où les deux composants auraient la valence trois.

C'est ce qui fait le sujet de la deuxième partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE V

BIBLIOGRAPHIE DU SYSTÈME $\text{Cl}^3\text{P} - \text{NH}^3$ ET DU PHOSPHURE D'AZOTE PN

Comme les espèces présentées par les différents auteurs ne peuvent pas être facilement classées, j'emploierai la classification mixte par auteurs rapprochés par le voisinage de leurs méthodes. L'ensemble montrera que, si l'action du trichlorure de phosphore Cl^3P sur l'ammoniac NH^3 peut, théoriquement, donner du nitrure PN avec départ d'acide chlorhydrique, de même que le pentachlorure Cl^5P donne un chloronitrure PNCl^2 , la mise au point de cette préparation devait exiger de multiples essais et de nombreux travaux avant l'obtention d'une méthode à bon rendement. Ce domaine est en effet à espèces multiples et les travaux de mes prédécesseurs ont mis en évidence que les espèces obtenues varient beaucoup avec le mode de préparation. Dans ce cas on a plus de chances, en faisant beaucoup varier les méthodes de préparation, d'obtenir le composé cherché.

Le seul auteur qui ait explicitement signalé un phosphure de composition PN est Moldenhauer. Il fait agir l'éffluve sur un mélange d'azote et de vapeurs de phosphore. Il obtient ainsi une poudre dont il extrait le phosphore blanc au sulfure de carbone, puis le phosphore rouge à l'alcool isobutylique et au tribromure de phosphore. Ses

essais pour volatiliser le phosphore n'ont pas réussi. Il lui reste une poudre jaune brun qu'il analyse en chauffant 6 heures à 500°-550° sous une pression de 12 mm. dans une nacelle de porcelaine. *Il ne recueille pas les gaz qui se dégagent*, il se contente de peser la nacelle avant et après. Il admet que la différence constitue l'azote sans volatilisation de phosphore. Cette hypothèse est hardie dans un domaine nouveau. Le résidu est bien du phosphore. L'auteur le dissout par une longue ébullition sulfurique ou dans le bioxyde de sodium fondu et le phosphore est dosé en acide phosphorique. Il donne les nombres suivants :

Expériences	I	II	III	Théorie
Azote o/o. . . .	29,78	33,46	31,22	31,0
Phosphore o/o . .	63,85	64,26	68,22	69,0
	<u>93,63</u>	<u>97,72</u>	<u>99,44</u>	

Ces expériences prouvent que le résidu est du phosphore pur. Il y aurait lieu de les reprendre en vue d'analyser les gaz dégagés car il est étonnant que Moldenhauer ait obtenu, en employant toujours la même méthode des nombres qui, pour l'azote sont tantôt trop forts, tantôt trop faibles. L'erreur devrait plutôt être systématique. Cette séparation des gaz serait d'autant plus intéressante que, pour le phosphore d'azote que j'ai obtenu, les actions combinées de la chaleur et du vide ne suffisent pas à décomposer le produit, le résidu obtenu perd encore de l'azote par l'action d'un oxydant. Le phosphore de Moldenhauer et le mien ne sont certainement pas les mêmes.

La méthode de préparation de Moldenhauer présente de sérieuses difficultés pour les séparations du phosphore blanc et du phosphore rouge qui sont peu satisfaisantes. C'est pourquoi j'en ai cherché une autre.

Stock et Grüneberg ont peut-être rencontré un phosphore PN dans l'action de l'ammoniac sur les sulfures de phosphore. Ils ne l'ont pas identifié. Il aurait été partie cons-

tituante de masses mal définies apparues dans cette réaction.

Schneider a essayé de former du phosphure d'azote par l'action des vapeurs de trichlorure sur l'ammoniac à chaud. Malheureusement il a sans doute pensé que le nitrure était volatil et il a opéré en présence de magnésium pour catalyser. Il a obtenu une poudre jaune brun contenant du phosphore, de l'azote et 20 o/o de magnésium. *Il en conclut que l'action des deux gaz ne donne pas de nitrure de phosphore.* Il est probable que, sans catalyseur, il aurait obtenu des traces d'un composé jaune-brun, insoluble dans l'eau, qui l'aurait mis sur la voie.

Grouvelle Persoz et Perpérot ont examiné les produits d'addition du trichlorure et de l'ammoniac; leurs travaux montrent la variété des résultats suivant les opérateurs, plus exactement, suivant les opérations dans le domaine qui nous occupe. Si l'on préfère, la définition de ces produits exige plus de précision qu'on est accoutumé d'en donner dans la définition de l'opération. Ce ne sont pas des invariants quelles que soient les façons d'opérer les additions des produits. Si l'on considère toutes les manières, possibles théoriquement, d'opérer ces additions, elles forment un certain domaine fonctionnel que l'on peut fractionner en domaines dont chacun donne naissance à un composé défini nouveau pur ou mélangé à d'autres. Grouvelle trouve un résultat correspondant à la formule $\text{PCl}^3_7\text{NH}^3$, Persoz obtient $\text{PCl}^3_3, 4\text{NH}^3$, — Perpérot a défini assez correctement le produit $\text{PCl}^3_3, 6\text{NH}^3$ en faisant réagir des solutions chlorocarboniques de chlorure Cl^3P et d'ammoniac; en faisant varier largement les concentrations de ces solutions, il obtient une convergence entre 6,2 et 5,2 molécules d'ammoniac pour une de chlorure.

L'auteur indique que ce n'est pas un mélange contenant du chlorure d'ammonium car la courbe de réchauffement ne présente pas de palier à la température de sublimation du chlorure d'ammonium.

Ceci montre qu'il est possible d'obtenir des produits définis mais dans un champ restreint d'opérations. Il est à remarquer que l'action de l'ammoniac liquide fournit avec le composé PCl_3 , 6NH_3 une masse gommeuse.

Rose a examiné l'action du trichlorure sur l'ammoniac à froid. Il obtient une masse blanche formée par l'addition des deux avec des parties jaune-clair qu'il prend pour du phosphore (?). Il sublime le chlorure d'ammonium qu'elle contient dans une atmosphère de gaz carbonique. Il lui reste un produit rouge qui blanchit réversiblement sous l'action de la chaleur. Les bases ne transforment que les trois quarts de l'azote qu'il contient, selon Rose, en ammoniac. Ce produit ne contient ni chlore ni oxygène et seulement 0,69 o/o d'hydrogène. L'auteur n'y a trouvé que du phosphore et de l'azote mais, dit-il, la détermination de l'azote a présenté de si grandes difficultés qu'il a préféré en apprécier la quantité par la perte obtenue après l'évaluation du phosphore. Celui-ci a été facilement déterminé en mêlant l'azoture bien sec avec une quantité connue d'oxyde de plomb récemment calciné et l'arrosant d'acide nitrique, en évaporant à siccité et calcinant fortement on a déduit du poids du résidu la quantité de phosphore ».

Trois analyses ont donné pour moyenne 52 g. 68 de phosphore. *En admettant que la perte soit de l'azote*, l'azoture de phosphore sera représenté par $\text{P} + 2\text{N}$. En le traitant par l'oxyde de cuivre comme une matière organique on n'a pu déterminer tout l'azote de l'azoture. Le poids d'azote dégagé est de 30 à 40 o/o du poids total au lieu de 47,32.

« L'incertitude de ces diverses méthodes a obligé de se contenter de l'analyse par perte de poids ». En pratique, ce dosage du phosphore où on ne l'a pas vu et pesé sous une forme connue est absolument insuffisant, surtout dans un domaine nouveau, pour qu'on puisse en tirer une conclusion. On peut en dire autant au moins du dosage de l'azote. La formule PN^2 est des plus douteuses. Il n'en reste pas moins

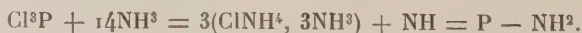
que Rose a rencontré une espèce nouvelle contenant phosphore et azote.

Certains ont voulu y voir du phospham, c'est encore plus douteux. Pour le montrer je ferai un tableau récapitulatif des propriétés connues de l'un et de l'autre :

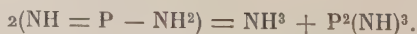
	couleur	à chaud	hydrogène	les bases dégagent
Phospham.	blanc	volatil	1,66	tout l'azote
Produit de				
Rose . .	brun-rouge	non volatil	0,69	les trois quarts

Il est donc peu probable que le produit de Rose soit bien du phospham. Il ne semble pas qu'il ait été rencontré depuis. En fait on ne sait pas encore ce qu'il est. Dans nombre de cas semblables où des espèces sont reconnues et isolées mais non analysées correctement, la classification moderne par formules apparaît absolument insuffisante et par celà même fausse, car on ne peut ni ne doit laisser passer sous silence des travaux aussi intéressants que ceux de Rose. Comme leur place est mal définie on les met où on peut. Et c'est une des raisons pour lesquelles une classification par opérations doit être judicieusement ajoutée à celle par espèces.

Joannis a étudié l'action de l'ammoniac liquide sur le chlorure de phosphore à basse température. Il n'a pas obtenu l'amine $P(NH^2)^3$, malgré la basse température elle ne semble pas stable, mais un produit de composition constante dans ses opérations. Il lui attribue la formule $NH = P - NH^2$ et il schématise la réaction :



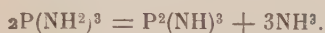
Entre 0° et 100° il s'est dégagé une molécule d'ammoniac pour deux de trichlorure ce que l'on peut représenter par l'équation :



Cette décomposition exige plusieurs heures pour être complète.

Hugot, l'année suivante, réussissait à préparer l'amine $P(NH^2)^3$ en faisant réagir l'ammoniac et le tribromure de phosphore. C'est un corps jaune; stable seulement à très basse température. Bien isolé, lavé, abandonné à lui-même à -25^0 , il devient rapidement grisâtre. A 0^0 il brunit au bout de 24 heures la transformation est complète. Le phosphore est dosé après dissolution dans l'acide nitrique et l'ammoniac par les méthodes ordinaires.

Cette analyse fournit les nombres qu'Hugot ne donne pas mais qui oscillent autour des valeurs correspondant au composé $P^2(NH^2)^3$, imidure qui serait formé par la réaction :



Ce nouveau produit se décompose sous l'action de la chaleur. Dans le vide il ne se dégage que de l'ammoniac, même à chaud. Entre 250^0 et 300^0 il apparaît un corps rougeâtre qui, à son tour, se décompose partiellement au rouge sombre en phosphore et azote. En ouvrant l'appareil à ce moment on perçoit nettement l'odeur de phosphore (ozone) et l'on constate l'existence de fumées blanches d'anhydride phosphorique.

Il est probable que dans cette opération Hugot a formé le phosphure d'azote obtenu en chassant l'ammoniac du composé $P^2(NH)^3$ puisqu'il signale que seul l'ammoniac s'en va entre 250^0 et 300^0 et que c'est seulement au rouge sombre que l'azote se dégage *partiellement*. Cependant il ne parle pas de phosphure.

De cette étude rapide, il résulte que l'action de l'ammoniac sur le trichlorure ou le tribromure de phosphore conduit à une multitude de formes dont les nombreux composants sont très peu connus parce qu'à peine entrevus. Il en est évidemment ainsi parce que le nombre des auteurs qui les ont étudiés est petit par rapport au nombre des composés. Il en est ainsi aussi bien pour les produits d'addition que pour les corps du genre de celui de Rose ou de Hugot. C'est

dans ce domaine en friche que je me suis proposé de rechercher le phosphure d'azote PN dont j'avais besoin pour l'identifier avec les produits obtenus par l'action du sodium sur le chloronitrure $(\text{PNCl}_2)_3$.

ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE TRICHLORURE DE PHOSPHORE (RÉFÉRENCES)

ROSE. — *Ann. Phys. Chim.* [2], **54**, 275, 1833.

PERSOZ. — *Ann. Chim. Phys.* [2], **44**, 315, 1830.

JOANNIS. — *C. R.*, **139**, 364, 1904.

HUGOT. — *C. R.*, **141**, 1235, 1905.

SCHNEIDER. — *Z. Anorg. Chem.*, **7**, 358, 1894.

STOCK et GRUNEBERG. — *Ber.*, **40**, 2573, 1907.

PERPEROT. — *C. R.*, **181**, 662, 1925 ; *Bull. Soc. Chim* [4], **37**, 1540, 1925.

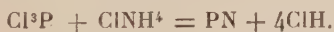
MOLDENHAUER. — *Ber.*, **59**, 926, 1926.

CHAPITRE VI

RECHERCHE ET PRÉPARATION DU PHOSPHURE D'AZOTE PN

Une analogie possible de préparation entre le chloronitruure (PNCl_2)³ et le nitrure recherché PN m'a guidé du côté des hautes températures. Les expériences de Hugot que je n'ai connues qu'après coup confirment d'ailleurs cette opinion. Je me suis efforcé de faire un grand nombre d'expériences en variant les conditions dans les plus larges mesures. J'ai enfin eu la chance de percevoir dans l'une d'elles une légère tache rouge insoluble dans l'eau. J'ai continué à faire varier les conditions mais à l'entour, de façon à obtenir un meilleur rendement pour ce produit nouveau. Je me suis finalement arrêté aux modes opératoires suivants :

a) *Action du trichlorure de phosphore sur le chlorure d'ammonium* (mauvais rendement).



Les deux produits utilisés ne réagissent pas l'un sur l'autre à 76° température d'ébullition du trichlorure. Si on les met dans un ballon de pyrex d'un litre avec réfrigérant ascendant et qu'on chauffe le fond point par point avec la flamme molle d'un chalumeau de façon à créer un fort gradient de température, il apparaît des colorations nouvelles jaunes, rouge et noire. Si au bout de six ou sept heures on arrête l'opération, on constate qu'il s'est formé des corps nouveaux, insolubles dans l'eau, qu'on lave par décantation, filtre et sèche. Je désignerai par B' le produit jaune qui est

de beaucoup le plus abondant. Dans cette réaction, nécessairement tumultueuse, le chlorure d'ammonium se décompose en acide chlorhydrique et en ammoniac partiellement retenu par le phosphore formé.

b) *Action de l'ammoniac sur le trichlorure* (bon rendement).



Quand on fait arriver un courant d'ammoniac sec sur du trichlorure il se forme d'abondantes fumées blanches qui obstruent le tube abducteur. Pour éviter cet inconvénient on place le trichlorure dans un cristalliseur sous une bonne cloche à vide avec une arrivée large. L'ammoniac est envoyé lentement et il apparaît un composé pulvérulent blanc de neige. Lorsque le produit est saturé l'augmentation de poids correspond à 4,5 molécules d'ammoniac pour une de trichlorure. Cette forme blanche analogue à celle de Rose, Persoz et Perpérot, est soluble dans l'eau, partie instantanément, partie lentement.

Si on la maintient à 100° sous pression réduite pendant 10 heures, elle jaunit légèrement et devient partiellement insoluble mais je n'ai pas réussi à séparer la partie insoluble des eaux de lavage. Elle bouche d'abord les filtres et se dissout à la longue.

J'ai alors placé le produit blanc dans un ballon de pyrex et chauffé pendant 7 heures sous pression réduite, aussi haut que le ballon pouvait le supporter. La masse est devenue jaune avec quelques points rouges et noirs aux points surchauffés. On laisse refroidir et rentrer l'air. On s'efforce de séparer ce qui est dans le col de ce qui est dans le ballon. Ce qui est dans le col peut être du phosphore ou un phosphore peu polymérisé très inflammable. On lave et filtre plusieurs fois et sèche sur la potasse. On obtient alors une masse jaune clair homogène, ne contenant plus que 2,1 o/o de chlore. Je l'appellerai le corps B.

AUTRES ESSAIS

J'ai essayé d'entraîner à la vapeur d'eau le phosphore d'azote que je soupçonnais dans la masse blanche sous une forme peu polymérisée. Je n'ai pas réussi. Cependant s'il est déjà formé, il peut n'être pas hydrolysé par l'eau. En effet, si on fait agir sur le produit blanc une solution de soude qui chasse l'ammoniac du chlorure d'ammonium et que l'on fasse ensuite chauffer la masse, dans le vide, il se forme un produit insoluble soit jaune, soit rouge, suivant qu'on a chauffé moins ou plus. Bien lavé, il est identique à l'un des produits obtenus dans les réactions précédentes. Or le produit de départ utilisé pouvait être considéré comme ayant une formule brute $PN + 3ClNH^4$. Si l'eau l'avait hydrolysé totalement en présence de la soude il aurait donné des mélanges de formule brute : $P(OH)^3 + NH^3 + 3ClNH^4$ dont l'ammoniac aurait été chassé par la soude en donnant des phosphates et du chlorure de sodium. Il ne serait plus resté d'azote dans la solution surtout après une ébullition dans le vide, et les produits rouges et jaunes n'auraient pas pu se former.

Il semble donc probable que l'étude de ces solutions et de leur cristallisation fractionnée peut fournir une forme moins polymérisée de phosphore d'azote.

PROPRIÉTÉS

Je n'ai pas pu interpréter les propriétés de B en la considérant comme un mélange d'espèces déjà signalées. C'est une poudre jaune très poreuse, friable, d'odeur faible. La densité est environ 2,5. Elle est insoluble dans les solvants usuels : eau, alcool, éther, benzine, tétrachloréthane, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, etc.

L'action de la chaleur en tube scellé sous le vide semble la polymériser de manière irréversible, sans dégagement notable de gaz, en un produit gris noir avec une contraction

apparente d'autant plus forte qu'on a chauffé plus haut. Ce produit est infusible, incombustible et non volatil même au-dessus de 1000° . Parfois j'ai pu constater qu'une partie du produit, échappant à la polymérisation à la faveur d'un gradient de température, se volatilisait et se déposait sur les parois froides. Il me rappelait ainsi la polymérisation du chloronitrure de phosphore qui dépend beaucoup des gradients de température et par conséquent du mode opératoire.

Chauffé à l'air, le produit B noircit en brûlant partiellement et perd 20/o de son poids. Si on l'agite, il apparaît des flammes bleues et il reste encore un produit noir comme si B était capable de fournir en brûlant un corps qui empêche sa combustion comme l'alumine empêche celle de l'aluminium. Abandonné à l'air à la température ordinaire, B augmente de poids et blanchit.

Le chlore agit partiellement à froid et à chaud en lui communiquant une odeur qui rappelle celle du chloronitrure PNCl_2 , de plus il donne un dépôt blanc, volatil, stable à l'air.

Les solutions acides ou basiques dissolvent difficilement le produit B. La soude et le bioxyde de sodium fondus donnent un composé noir soluble dans l'acide nitrique. Les nitrates, nitrites et bisulfates alcalins fondus donnent un produit clair, soluble dans l'eau, avec formation transitoire d'un produit noir soluble dans un excès de sel. Le nitrite de potassium donne à froid un corps noir insoluble.

L'oxyde de cuivre et le chromate de plomb à haute température l'oxydant partiellement en dégageant de l'azote et de la vapeur d'eau. Chauffé au-dessus de 1000° avec la magnésie, il perd 120/o de son poids et laisse un résidu gris plus soluble dans les acides que B.

Si on chauffe le corps B au rouge sous une pression réduite maintenue par une pompe à mercure, on constate que, lorsque la pression est inférieure à quelques centimètres de mercure, il se dégage un gaz. Si on laisse la pression

s'élever puis la température s'abaisser, on constate une absorption du gaz par le résidu. Celui-ci est gris-noir, nous le désignerons par C et indiquerons plus loin ses propriétés. Le gaz dégagé est composé d'ammoniac partiellement décomposé et d'un peu d'hydrogène phosphoré. En volume 92 o/o d'ammoniac et 8 o/o de phosphure d'hydrogène.

ANALYSE

Etant donné les difficultés d'analyse du chloronitride de phosphore (PNCl_2)² dont Wöhler et Liebig eux-mêmes ont indiqué une formule fausse par suite de la stabilité du groupe PN, étant donné également que la véritable formule a été trouvée par Laurent au moyen de la théorie, je devais me montrer très circonspect.

1^o *Chlore*. — Cet élément était dosé au nitrate d'argent dans la solution obtenue après l'attaque aux nitrates alcalins. Le produit jaune B en contient 2,1 o/o et B' 6 o/o en poids. La réaction de B sur les nitrates est très vive. Pour l'utiliser, il est nécessaire de bien mélanger la poudre de B avec du nitrate en grand excès et de chauffer l'ensemble dans un tube mince et long de pyrex, fermé à une extrémité, en ayant soin de chauffer d'abord le haut et d'opérer doucement et progressivement.

2^o *Hydrogène*. — Ce corps passe en entier dans l'ammoniac et le phosphure d'hydrogène dégagés à chaud dans le vide. Les gaz sont recueillis au moyen de la pompe à mercure, leur analyse donne comme pourcentage en poids 2,8 pour B et 1,4 pour B'. Le résidu noir C ne fournit pas d'eau avec le chromate de plomb au rouge et dans le vide, il ne contient donc pas d'hydrogène.

3^o *Ammoniac*. — Il est dosé comme il vient d'être indiqué. On trouve pour B : 14,5 o/o et pour B' : 7,1 o/o. Pour l'hydrogène phosphoré on trouve B : 2,5 o/o. La différence entre les quantités d'ammoniac en B et B' indique que

l'on a affaire à un gaz absorbé par la matière très poreuse.

4° *Azote*. — La méthode de Dumas a été appliquée aux produits jaunes B et B' mais elle est peu satisfaisante quand il s'agit de solides fixes car les contacts avec l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb sont défectueux, les résultats ne sont pas constants. Les maxima obtenus sont 21,5 o/o pour B et 31 o/o pour B'.

En dosant l'azote à l'état d'ammoniac dans B et à l'état d'azote dans C par l'action du chromate de plomb au rouge et dans le vide, je suis arrivé au nombre 24,5 o/o. Je signale que, dans cette opération, il se dégage de l'oxygène (peu au début, beaucoup à la fin) provenant sans doute du chromate.

5° *Phosphore*. — Je me suis efforcé de doser directement le phosphore après dissolution dans divers fondants. Avec les quelques précautions indiquées plus haut, j'ai obtenu une dissolution correcte malgré le caractère explosif de la réaction avec les sels fondus, mais les nombres obtenus ne sont pas concordants. On peut l'interpréter par la formation, en quantité variable suivant le mode opératoire, d'un corps analogue à l'acide « deutazophosphorique » isolé par Gladstone et Holmes au moment de l'analyse correcte du chloronitrure de phosphore (PNCl_2)³.

Voici à titre indicatif, les nombres obtenus dans différents solvants. Les sels sont utilisés fondus. Le meilleur nombre est évidemment le plus grand qui est sans doute encore trop faible, comme les autres :

(B) acide nitrique et eau oxygénée	38,1 o/o
(B) eau régale et eau oxygénée	{ 39,8 o/o
	{ 42,6 o/o
(B) acide sulfurique	{ 45,7 o/o
	{ 44,5 o/o
(B) potasse fondue	45,5 o/o
(B) nitrate de potassium	46 o/o
(B) potasse et bioxyde de sodium	45,2 o/o
(B) bioxyde de sodium et eau	{ 44,3 o/o
	{ 49,5 o/o
(B') nitrate de potassium	55 o/o

Les erreurs ainsi constatées, qui sont de l'ordre de 30 o/o, sont bien supérieures aux erreurs de dosage du phosphore qui sont, au plus, de 1 o/o. C'est donc la mise en solution qui est défectueuse.

Résultats d'analyse. — Dans le tableau suivant j'ai rapproché les pourcentages résultant des mesures de ceux provenant des calculs relatifs à des mélanges de phosphure PN, d'ammoniac déterminé par l'expérience et de chlorure d'ammonium déterminé par le chlore.

	B	calculé	B'	Calculé
Cl	2,1	2,1	6	6
H	2,8	2,8	1,4	2
N	24,5	38,1	31	34,2
P	49,5	57	55	57,8
Total :	78,9	100,0	93,4	100,0

Laurent a montré une méthode pour contrôler cette solution. La formule de réaction la plus simple laisse supposer que les produits B et B' sont en effet composés de phosphure d'azote contenant de l'ammoniac adsorbé et un peu de chlorure d'ammonium.



Aucune de mes mesures ne contredit cette hypothèse puisque les nombres trouvés sont inférieurs aux nombres calculés. Jusqu'à preuve contraire, en accord avec mes expériences, et pour simplifier le langage je la considérerai comme une réalité.

PHOSPHURE D'AZOTE PN (FORME C).

C'est une poudre gris-noire obtenue en décomposant B dans le vide au rouge. Elle est friable, infusible, incombustible par suite de la formation d'une couche protectrice. Elle est insoluble dans les solvants usuels et présente une légère odeur identique à celle du produit gris-noir A obtenu par

action du sodium sur le chloronitrure de phosphore. Son aspect et toutes ses propriétés physiques et chimiques sont les mêmes, sauf la teneur en impureté chlore qu'il contient à l'état de traces.

Il est violemment attaqué par le bioxyde de sodium à chaud et les nitrates le dissolvent avec production intermédiaire d'un produit noir soluble dans un excès de sel fondu.

Toutes mes expériences s'interprètent bien en considérant la forme C comme du phosphure d'azote (PN)ⁿ à peu près pur puisqu'elle se déduit de B ou B' par départ de l'ammoniac, de tout l'hydrogène et de la plus grande partie du chlore. La forme A obtenue par l'action du sodium sur le chloronitrure (PNCl²)³ est au contraire impure puisqu'elle contient encore 10 o/o de chlore.

Je signale que, pendant la préparation du produit noir C, il apparaît un produit blanc D sublimable, peu abondant. Chauffé au bain marie à 100° il ne fond pas et reste blanc. Il est soluble dans le sulfure de carbone et l'acide nitrique. Il est phosphorescent et peut même s'enflammer spontanément en dégageant une forte odeur d'ozone. Le produit de la combustion phosphorescente est jaune clair et insoluble dans l'eau. Si l'on chauffe le produit D en tube scellé dans le vide vers 420° pendant quelques heures il se polymérise en gris-noir. Si on chauffe localement un tube qui le contient il se sublime. Si le rapport d'échange surface sur volume est petit ainsi que le gradient de température il laisse un léger résidu noir. On voit apparaître parfois des produits rouges. Cette transformation semble tout à fait analogue à la polymérisation du chloronitrure (PNCl²)³, en plus rapide (voir page 35).

Les difficultés d'analyse que j'ai signalées page 58 m'ont paru pouvoir être interprétées par la formation d'un composé nouveau. Cette hypothèse devenait féconde si je réussissais à isoler ce corps, ce résultat pouvait contrôler la formule PN du phosphure c'est pourquoi je me suis attaché à le produire et c'est ce qui fait la troisième partie de ce travail.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VII

ÉTUDE D'UN HYDROXYNITRURE DE PHOSPHORE PNO^2H^2 , MONOMÈRE DES COMPOSÉS $\text{P}^3\text{N}^3\text{O}^6\text{H}^6$ ET $\text{P}^4\text{N}^4\text{O}^8\text{H}^8$

PRÉPARATION

Pour essayer de mettre en évidence le composé intermédiaire hypothétique dont je supposais l'existence, j'ai fait varier les opérations d'attaque et les solvants employés pour l'analyse du phosphore.

L'acide nitrique m'ayant fourni la plus petite teneur en phosphore, c'est lui qui, parmi les fondants précédemment utilisés, devait me donner la plus grande proportion du produit cherché. J'ai donc attaqué le phosphore par l'acide nitrique et laissé évaporer la solution. Il restait un liquide visqueux de couleur brune.

J'ai alors essayé la réaction avec une série de solutions d'acide nitrique de concentrations variables, en tube scellés sous vide, et je chauffais au bain marie jusqu'à dissolution apparente. Au bout de 10 jours le solide était partiellement dissous. Je filtrais et laissais évaporer le filtrat. Tous les liquides se concentraient et devenaient visqueux. Ils cristallisèrent au bout de quelques semaines.

Comme les solutions diluées m'avaient donné des liquides plus transparents que les solutions concentrées, j'ai étudié

l'action de l'eau seule. J'ai chauffé en tubes scellés jusqu'à dissolution apparente soit 15 jours, puis 3 semaines. Les tubes scellés, enveloppés dans des gaines de toile métallique, n'arrivaient pas tous en fin d'opération ; ceux qui restaient étaient ouverts avec précautions. Il fusait un gaz qui brûlait avec une flamme bleue. Le liquide filtré était clair. Evaporé dans le vide sulfurique il laissait déposer de beaux cristaux. J'ai remplacé l'opération en tubes scellés par une ébullition à l'air libre avec réfrigérant ascendant, j'ai obtenu le même résultat avec de moins gros cristaux.

Repartant du trichlorure et de l'ammoniac, j'ai refait en grande quantité la série des opérations pour obtenir des quantités notables de phosphure.

Une hydrolyse en tubes scellés de trois semaines m'a fourni 7 gros cristaux dont l'un avait 5 cm. de long, 1 cm. de large et 0,2 cm. d'épaisseur. Dans un ballon avec réfrigérant ascendant, en atmosphère d'azote une hydrolyse de 15 jours a donné 68 g. de cristaux purs en partant de 71 g. de phosphure avec un abondant dégagement d'hydrure de phosphore PH_3 .

Si l'analyse vérifie, comme nous le verrons, la formule PNO^2H^2 , l'équation la plus simple, expliquant la formation d'hydrure de phosphore, suppose la scission de l'eau en ses ions H et OH :



Le rendement représente 90 o/o de la théorie.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ces cristaux incolores sont quadratiques, allongés suivant l'axe quaternaire. Leur densité est 1,775. M. Goldsztaub a fait leur examen optique. Leurs indices de réfraction sont :

$$n_g = 1,522 \quad n_p = 1,479.$$

Ils sont optiquement négatifs. Ils présentent les faces $m(1, 0, 0)$ et $b^1(1, 0, 1)$, le rapport des paramètres étant : $c : a = 1,004 \pm 0,004$.

MM. Mathieu, Goldsztaub et Kourilenko ont réalisé des diagrammes de cristal tournant qui donnent pour les paramètres les valeurs :

$$c = 7,60 \text{ \AA} \pm 0,01 \quad a = b = 7,57 \pm 0,03.$$

Le nombre de molécules par mailles est 6 (5,95) si l'on a bien affaire à PNO^2H^2 .

Les cristaux sont solubles dans l'eau à 22 gr. pour 100 gr. d'eau. Le liquide n'est pas tout à fait limpide. Les cristaux se reforment par l'évaporation des solutions concentrées. Les solutions diluées abandonnées à elles-mêmes laissent déposer au bout de quelques jours des produits amorphes de floculation. La conductibilité moléculaire, en solution décimor-male, est moitié de celle du chlorure de potassium, ce qui est peu, surtout si le corps contient les ions H et OH. La dissociation étant faible j'ai mesuré, à titre indicatif, le poids moléculaire dans l'eau. J'ai opéré sur plusieurs échantillons à différentes concentrations.

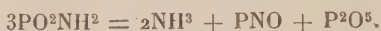
	Produit			Théorie
	impur	pur	pur	
Concentration . .	0,01	0,044	0,072	—
Poids molécul . .	68,7	72	77	79

Le nombre 79 est contrôlé par les rayons X aux erreurs d'expérience près. S'il y a erreur, elle est dans l'ordre de grandeur. C'est ce que l'analyse indiquera.

Etudiés au bloc Maquenne les cristaux se liquéfient vers 195^0 et se décomposent vers 210^0 avec dégagement d'ammoniac.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. ANALYSE.

Les difficultés d'analyse que j'ai signalées pour le phosphore d'azote PN existent encore avec ces cristaux. Leur décomposition se fait en deux temps. Le premier correspond à la perte de l'hydrogène à l'état d'ammoniac.



En effet, les deux tiers seulement (67 o/o) du phosphore précipitent de la solution par le réactif ammoniaco-magnésien lorsqu'on opère à froid et sans laisser reposer le précipité.

De plus l'ammoniac dégagé sous l'action d'une solution de potasse bouillant vers 50° dans le vide, même pendant 8 heures, ne correspond qu'aux deux tiers (67,5 o/o) de l'azote total.

Enfin l'ammoniac dégagé dans le vide par les cristaux secs, chauffés au rouge, correspond sensiblement aux deux tiers (60 o/o) de l'azote et à la totalité (90 o/o) de l'hydrogène. Le dégagement n'est pas complet par suite de la présence de l'anhydride phosphorique mais, en faisant l'expérience en chauffant de plus en plus fort et de plus en plus longuement, le déficit entre le nombre théorique et le nombre expérimental est passé graduellement de 20 à 10 o/o.

Le deuxième temps, plus complexe, semble-t-il, est plus pénible. Il a fallu chauffer les cristaux 200 heures dans l'acide sulfurique pour obtenir, par deux fois, la totalité (101 o/o) du phosphore. En ne chauffant que 24 heures j'ai obtenu 87 o/o et en une douzaine d'heures je n'ai obtenu que 75 o/o. Avec l'acide nitrique fumant en tube scellé maintenu 8 heures à 100° je n'ai trouvé que 69,8 avec le produit pur et 71 avec un produit impur.

J'ai essayé de doser l'azote en le transformant en ammoniac par une longue ébullition en présence de potasse. Pour éviter les entraînements de potasse, j'ai entraîné l'ammoniac

par un courant d'air tandis que l'eau était condensée dans un réfrigérant ascendant. Le courant d'air était provoqué par une trompe à eau qui le faisait barboter dans une solution d'acide sulfurique. Des témoins à la sortie et à l'entrée contrôlent le bon fonctionnement. A l'essai, au chlorure d'ammonium et à l'oxalate, l'appareil m'a donné des nombres corrects. L'ébullition peut durer plusieurs jours sans inconvénients. Il m'a fallu la maintenir 200 heures pour obtenir 86,2 o/o de la théorie. En prenant alternativement des solutions diluées (*d*) et concentrées (*c*), j'ai obtenu successivement, en variant les temps de chauffe, les nombres :

(<i>d</i>) 1 heure	(<i>c</i>) 1 heure	(<i>d</i>) 4 heures	(<i>c</i>) 7 heures	(<i>d</i>) 8 jours
70 o/o	81 o/o	82,5 o/o	85 o/o	86,2 o/o

Le dosage de l'azote fait par l'attaque au chromate de plomb au rouge dans le vide, en recueillant les gaz avec une pompe à chute de mercure et en admettant qu'ils ne contiennent que de l'azote, m'a donné 91 o/o de la théorie.

La détermination du poids moléculaire, grossière par cryoscopie, précisée par les rayons X (78,3) peut-être considérée comme un dosage direct de l'oxygène donnant le choix entre les nombres $\frac{O}{78,3} = 20,4$ et $\frac{O^2}{78,3} = 41,0$, les autres étant éliminés par les dosages de phosphore, azote et hydrogène.

	Hydrogène	Azote	Phosphore	Oxygène	Total
Expériences .	2,3	16,1	39,6	41,0	99,0
Théorie . .	2,5	17,7	39,2	40,5	99,9

Les solutions de ces cristaux ont laissé former, au bout de quelques jours, un dépôt floconneux abondant. Ces cristaux ne sont pas réducteurs. Ils ne réduisent le permanganate qu'en très faible quantité. Ils ne sont pas composés de phosphite. Ce ne sont pas des phosphates car la quantité de phosphore qu'on y peut mettre en évidence est plus grande

que dans tous les phosphates d'ammonium. Par conséquent la formule PNO^2H^2 est seule à représenter correctement l'ensemble de mes expériences.

ISOSTHÉRIE DES COMPOSÉS PNO^2H^2 ET PNO^4H^6 SOLIDES

Si je n'avais pas constaté la deuxième phase de décomposition basée sur une dizaine d'analyses, l'identification aurait été facile, j'aurais eu affaire à du phosphate d'ammonium PNO^4H^6 ne différant de PNO^2H^2 que par l'addition des éléments de l'eau. Malheureusement le groupe d'analyse à longue durée d'ammoniac et de phosphore est trop cohérent pour être négligé, d'autant plus que jamais l'analyse de produits connus ne m'a donné semblable erreur. Les différences constatées sont de l'ordre de trente fois les erreurs d'expérience et sont de plus systématiques. Il m'est donc impossible de considérer les deux substances comme identiques.

Il est d'ailleurs intéressant de les considérer comme distinctes malgré leur grande analogie, car la théorie l'interprète de façon remarquable. En général la rencontre d'une telle analogie tend à suggérer l'identité. Il me semble intéressant de signaler qu'elle ne la démontre pas car la théorie indique que, dans ce cas, les propriétés physiques peuvent être identiques pour ces deux espèces distinctes. Le phénomène que je constate ne sera intéressant en soi, comme le sont tous les phénomènes chimiques, que si d'autres le retrouvent; mais l'idée est intéressante en elle-même parce qu'elle peut se retrouver en d'autres domaines et qu'elle met les chimistes en garde contre les identifications hâtives, c'est pourquoi j'y insisterai.

Il me faut d'abord comparer les propriétés physiques et chimiques des deux produits. Les nombres relatifs au phosphate ont été pris dans le traité de Chimie Minérale de M. Pascal et ses références. La densité donnée par différents expérimentateurs pour le phosphate est :

1,779; 1,794; 1,803 moyenne : 1,792.

Pour mes cristaux j'ai obtenu par les méthodes de flottaison et du flacon :

$$1,779; \quad 1,772 \quad \text{moyenne : } 1,775$$

Les solubilités dans l'eau à 15° sont respectivement 24,6 et 22 g. o/o d'eau.

La cryoscopie et la conductibilité fournissent des nombres voisins.

Quand on étudie les deux produits au bloc Maquenne ainsi que leur mélange, on trouve le même point de liquéfaction situé vers 195°; s'il y a pour les mélanges une variation, elle est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Les indices de réfraction pour la raie D mesurés par Topsoë, Christiansen et de Senarmont, d'une part, par M. Goldsztaub de l'autre, sont égaux à :

$$\begin{array}{ll} n_p = 1,4792; \quad 1,477 & n_g = 1,5246; \quad 1,515 \quad \text{pour PNO}^4\text{H}^6 \\ n_p = 1,479 & n_g = 1,522 \quad \text{pour PNO}^2\text{H}^2 \end{array}$$

Dans les deux cas les cristaux sont quadratiques, optiquement négatifs, seul le facies peut sembler différent mais les conditions de préparation peuvent y être pour quelque chose.

L'étude de M. Goldsztaub sur PNO²H² indique un cristal quadratique présentant les faces m (100) et b^1 (101). Deux faces adjacentes m et b^1 présentent un angle d'environ 135° et deux faces b^1 symétriques par rapport à l'axe quaternaire font entre elles 90° environ ce qui attribue au rapport $c : a$ la valeur 1 environ.

J'ai examiné rapidement des cristaux de phosphate et j'ai retrouvé ce même angle de 90° environ pour les faces culminantes symétriques par rapport à l'axe quaternaire. L'étude faite par Mitscherlich lui attribue pour valeur exacte le nombre 89°35' ce qui permet de calculer pour le rapport $c : a$ le nombre : 1,007 (il y a à ce sujet une confusion dans les textes car on y donne : $a : c = 1 : 0,7124$).

Les clichés de rayons X faits pour PNO^2H^2 indiquent pour la grandeur des mailles les nombres :

$$c = (7,60; 7,60; 7,59) = 7,60$$

$$a = (7,6; 7,44) = 7,52 \text{ cliché défectueux,}$$

$$b = (7,6; 7,54) = 7,57 \pm 0,03.$$

Le cliché a ne présentant que quelques taches ne peut être considéré que comme un contrôle de b dont la valeur semble plus précise. On obtient alors pour le rapport $c : a$, la valeur : $1,004 \pm 0,004$ (si on prenait la moyenne de a et b on obtiendrait 1,007).

Enfin le cliché de poudre du phosphate est identique à celui de PNO^2H^2 .

Devant de telles analogies les hypothèses les plus bizarres devaient être faites, car il m'était impossible de douter des analyses à longue durée. Les écarts systématiques avec la formule du phosphate étant de beaucoup supérieurs aux erreurs d'expérience, elles m'obligeaient à adopter la formule PNO^2H^2 mais comme elles seules m'y incitaient je les ai contrôlées dans des conditions spéciales. Les cristaux dissous dans l'acide sulfurique en tube scellé étaient chauffés à 200° dans une étuve dont je ne m'éloignais sous aucun prétexte. Le soir les tubes refroidis étaient emportés chez moi. Après 24 heures (3 jours $1/2$) de chauffe l'analyse faite dans une seule journée (qui donne un nombre trop faible) me donna 87 o/o de la théorie (le phosphate donnerait 68,8). Au contraire le contrôle de l'hydrolyse par la potasse, avec vérifications fréquentes des liqueurs titrées avec présence constante me donna un résultat négatif, c'est-à-dire que je n'ai pas réussi à obtenir un dégagement supérieur à celui que donne le phosphate. Ceci n'a rien d'étonnant puisqu'il s'agit de vitesse de décomposition et que celles-ci dépendent au plus haut point de catalyseurs souvent insaisissables.

Le point le plus intéressant de la question n'est pas de savoir si métaphysiquement les deux substances sont identi-

ques ou non, c'est de constater que les formules qui interprètent bien les expériences faites sur l'un et l'autre composé présentent une analogie remarquable. Cette analogie de formule permet d'interpréter l'analogie des propriétés physiques.

Si on adopte les nombres $7,60 \text{ \AA}$ et $7,57 \text{ \AA}$ pour les périodes spatiales et $1,775$ pour la densité on obtient pour la maille-gramme de PNO^2H^2 la valeur :

$$7,60 \times (7,57)^3 \text{ \AA}^3 \times 6,06 \times 10^{23} \times 1,775 = 470 \text{ g.}$$

Ce qui donne comme nombre de molécules par maille : $5,95$ (soit 6 avec une erreur de 1 o/o).

Si on adopte les mêmes nombres pour la grandeur des périodes du phosphate (clichés de poudre identiques et même rapport $c : a$) et pour la densité $1,792$, on obtient 1 o/o de plus, soit 475 g. En divisant par le poids atomique du phosphate on trouve : $4,13$ (soit 4 avec une erreur de 3 o/o, l'erreur sur la densité étant de l'ordre de 1 o/o et celle sur le volume gramme de l'ordre de 2 o/o).

Ainsi la maille de PNO^2H^2 est composée de $6\text{PNO}^2\text{H}^2$ et celle du phosphate contient $4\text{PNO}^4\text{H}^6$.

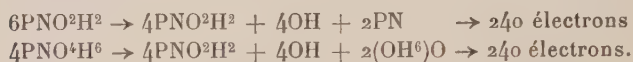
Si on rapproche au point de vue des rayons X ces deux groupes d'atomes, on constate qu'en écartant les hydrogènes qui ne diffusent pas, on peut les faire correspondre atome à atome moyennant la substitution, sur douze atomes diffusants, d'un azote à un oxygène (qui, au point de vue de la diffusion et de la structure ne diffèrent pas puisqu'ils ont sensiblement même nombre d'électrons et même rayon atomique) et d'un phosphore à un oxygène, plus importante puisque le phosphore a 15 électrons et l'oxygène 8.

En résumé sur douze atomes il peut y avoir identité de structure au point de vue rayons X, sauf la substitution d'un phosphore à un oxygène.

Au point de vue des autres propriétés, on constate que le

nombre des électrons par maille est exactement le même dans les deux produits, la différence entre phosphore-azote et deux oxygènes étant compensée par les différences des hydrogènes.

Les mailles grammes peuvent donc se comporter de façon sensiblement identiques ainsi que le montre le rapprochement de leurs formules :



Cette extraordinaire analogie de formule est tout à fait remarquable. En admettant que les analyses à longue durée soient fausses, ce qui, étant donné leur convergence, ne peut s'interpréter que par des hypothèses étranges, il serait déjà étonnant qu'elles conduisent à une formule donnant un nombre entier pour le nombre de molécules par mailles ; mais qu'elles fournissent une pareille analogie dans la maille le serait beaucoup plus. La probabilité pour que cette analogie corresponde à une réalité de la matière, semble bien plus grande.

D'ailleurs le point de vue le plus intéressant ici n'est pas l'analogie et la différence des composés, mais celles des formules parce qu'elle peut se produire dans d'autres domaines. Par là elle entraîne une conséquence pratique immédiate ; étant donné les méthodes ordinaires utilisées pour l'identification de deux substances, elle a pu souvent échapper. Il y a donc lieu de penser à chaque identification à sa possibilité. Il est évident que la plus stricte prudence doit être de règle dans un pareil domaine, aussi bien dans la recherche du phénomène que dans sa démonstration et dans son énoncé ce qui ne veut pas dire qu'il faut le passer sous silence lorsqu'on le rencontre.

RÉSUMÉ

PREMIÈRE PARTIE. — *Chloronitrures de phosphore.*

Après la bibliographie et un rapide examen de la préparation, j'ai étudié la polymérisation qui joue un grand rôle dans la préparation par distillation. Ce phénomène se manifeste à des températures bien inférieures à celles indiquées par Schenck et Romer lorsqu'on augmente la durée de la chauffe. En régime distillatoire, sous pression réduite, la polymérisation est beaucoup plus rapide à température plus basse encore. A haute température, ces gommes présentent un phénomène qui rappelle le cracking.

Les gommes préparées par une polymérisation en tube scellé, à température constante, mais à durée variable se présentent sous deux aspects. Les unes sont amorphes aux rayons X, les autres sont partiellement cristallines. On peut passer de l'un à l'autre des états par élévation de température. Il y a un point de passage où se produit un phénomène thermique. Les phénomènes optiques correspondants sont analogues à ceux d'une fusion de cristaux.

A basse température ces gommes prennent l'aspect d'un verre. La transformation se fait dans un intervalle de température restreint que j'ai appelé point de transformation mécanique. Il est le même, en première approximation, pour toutes les gommes.

Toutes ces propriétés s'interprètent bien par une théorie simple en parfait accord avec les théories de M. Duclaux sur les gels.

Les propriétés chimiques des chloronitrures ont été rapidement examinées. L'action du sodium peut donner naissance à du phosphore d'azote PN.

DEUXIÈME PARTIE. — *Nitrures de phosphore.*

Un seul auteur, Moldenhauer, avait signalé la fabrication de nitrure de phosphore. Ses analyses m'ont paru insuffisantes, car il n'a pas mis en évidence la présence d'azote. La préparation ne me semblant pas pratique, j'en ai cherché une autre. La bibliographie de l'action du trichlorure de phosphore sur l'ammoniac m'a montré qu'aucun auteur n'avait signalé de nitrure de phosphore PN. Il semble cependant que Hugot en a obtenu.

J'ai cherché à en préparer dans une réaction analogue à celle qui fournit le chloronitrure. J'ai obtenu des produits amorphes et toutes les expériences que j'ai faites sur eux, notamment les analyses s'interprètent bien par la formule $(PN)^n$.

Depuis ce temps MM. Moureu et Rocquet ont réussi à en préparer par décomposition thermique du nitrure P^3N^5 .

TROISIÈME PARTIE. — *Hydroxynitrure de phosphore.*

L'hydrolyse du phosphore m'a conduit à un produit cristallisé, présentant de grandes analogies avec le phosphate monoammonique, mais qu'il m'a été impossible d'identifier avec lui, l'analyse me conduisant à des nombres systématiquement trop élevés pour le phosphore et l'azote. La seule formule en accord avec l'ensemble des expériences est PNO^2H^2 .

Les spectres de rayons X m'ont indiqué une maille composée de $(6)PNO^2H^2$. Les spectres de poudre sont identiques à ceux du phosphate ce qui donne pour la maille de ce dernier $(4)PNO^4H^6$.

J'ai alors constaté une remarquable analogie entre ces deux mailles. Le nombre d'électrons est le même dans les deux et, au point de vue diffusion des rayons X, on peut passer de l'une à l'autre en substituant, sur douze atomes diffusants, un atome d'oxygène à un de phosphore, la différence pouvant être partiellement compensée par les hydrogènes.

Toutes réserves faites, on a affaire à une isostérie relative à la maille et non à la molécule.

Les expériences décrites dans ce mémoire font partie d'un ensemble plus vaste de recherches. Leur rôle était de me guider dans un examen attentif des définitions expérimentales. C'est pourquoi la plupart d'entre elles ont été abondamment renouvelées et les résultats établis par des recouplements aussi nombreux que possible. Quelques conclusions théoriques en ont été déduites. Elles m'ont semblé ne pas faire partie d'une thèse purement expérimentale. Elles ont été publiées par les soins de MM. Hermann et Cie sous le titre « Structure de la pensée et définitions expérimentales » sous la direction de M. Louis de Broglie.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE. — Etude de $(\text{PNCI}^{(2)})^n$

<i>Chapitre premier.</i> — Bibliographie des chloronitrures de phosphore $(\text{PNCI}^{(2)})^n$	1
Historique. — Préparations. — Propriétés physiques. — Polymères. — Propriétés chimiques. — Action des corps minéraux. — Action des corps organiques. — Formules. — Références.	
<i>Chapitre II.</i> — Préparation de la matière première, examen aux rayons X	12
Détails techniques. — Distillations. — Cracking. — Micro-cristaux et cristaux uniques. — Etude aux rayons X.	
<i>Chapitre III.</i> — Polymérisation	19
Introduction. — Détails techniques. — Résultats. — Gommés. — Points de fusion optique. — Point de transformation mécanique. — Analyse immédiate. — Polymérisation à la distillation — Durcissement. — Interprétations.	
<i>Chapitre IV.</i> — Propriétés chimiques.	40
Introduction. — Action du bioxyde de sodium. — Hydrolyse. — Action des métaux. — Sodium. — Composés nouveaux. — Propriétés. — Apparition du phosphure d'azote PN.	

DEUXIÈME PARTIE. — Etude de $(\text{PN})^n$

<i>Chapitre V.</i> — Bibliographie du système $\text{Cl}^3\text{P} - \text{NH}^3$ et du phosphure d'azote $(\text{PN})^n$	46
---	----

Travaux de Moldenhauer. — Stock et Gruneberg. —
Schneider. — Grouvelle, Persoz, Perperot. — Rose. —
Joannis. — Hugot. — Références.

Chapitre VI. — Recherche des phosphures (PN)ⁿ . . . 53

Introduction. — Système Cl³P — ClNH⁴. — Système
Cl³P — NH³. — Autres essais. — Propriétés. — Ana-
lyse. — Phosphure d'azote (PN)ⁿ (Forme C). — Hydro-
lyse de la forme C.

TROISIÈME PARTIE. — Etude de PNO²H²

Chapitre VII. — Etude du composé PNO²H². 61

Préparation. — Propriétés physiques. — Proprié-
tés chimiques, analyse. — Isosthérie du composé
(6) PNO²H² et du phosphate monoammonique
(4) PNO⁴H⁶.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Durées d'émissions lumineuses élémentaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, 4e 20 novembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

